

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АНОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА И ГАЗОНАПОЛНЕНИЯ НА СВОЙСТВА НИТРАТА ГРАФИТА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

И.В. Братков, О.В. Чагин, М.Г. Донцов, Т.В. Ершова, И.А. Савицкий

Илья Викторович Братков (ORCID 0000-0002-2112-0824) *, Олег Вячеславович Чагин (ORCID 0000-0002-8921-0850), Максим Геннадьевич Донцов (ORCID 0000-0001-6408-6542), Татьяна Вениаминовна Ершова (ORCID 0000-0002-5350-8209), Игорь Александрович Савицкий (ORCID 0000-0001-6335-4701)

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр-т Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: bratkov@isuct.ru*, chagin@isuct.ru, dontsov@isuct.ru, tanya.ersh@yandex.ru, Ggoga.savitskiy@mail.ru

На сегодняшний день растет потребность в изделиях из терморасширенного графита, который широко используется при производстве термо-, химически стойких уплотнений, высокоэффективных сорбентов нефтепродуктов, электродных материалов источников электрохимической энергии. Одним из перспективных способов получения терморасширяющихся соединений графита (ТРСГ) является электрохимический синтез путем анодной обработки порошков графита в растворах минеральных кислот. Нитрат графита, полученный таким способом, обладает высокой степенью терморасширения и низкой коррозионной активностью. Однако промышленный синтез ТРСГ таким способом встречает ряд сложностей, связанный с недостаточной однородностью свойств получаемого продукта. В данном исследовании выполнен анализ параметров анодной обработки порошков графита на эквипотенциальность суспензионного электрода и свойства ТРСГ. Синтез ТРСГ проводили в электрохимической ячейке оригинальной конструкции с подвижным перфорированным поршнем из титана, с помощью которого регулировали усилие прижима анодной корзины к катоду. В качестве электролита использовали 60-% HNO_3 . Обработку проводили в гальваностатическом режиме при различных значениях анодной плотности тока. В работе установлено, что ключевым фактором, определяющим неравномерность свойств синтезируемого продукта, является градиент газонаполнения электролизера по объему суспензионного электрода. Выделяющийся совместно на аноде кислород задерживается в центральной части анода, снижая электропроводность суспензии, одновременно является дополнительным химическим окислителем. Это приводит к образованию зон с различной степенью окисления графита и получению ТРСГ с различным фазовым составом, что установлено по данным рентгенофазового анализа. Установлено, что в зависимости от места отбора проб из реакционной зоны образцы терморасширенного графита показывают увеличение насыпной плотности от 2,0 до 6,6 г/л. Для повышения равномерности терморасширения графита необходимо оптимизировать конструкции электролизеров для улучшения отвода газов.

Ключевые слова: нитрат графита, электрохимический синтез, терморасширенный графит, суспензионный анод, распределение потенциала, газонаполнение

INFLUENCE OF ANODE POTENTIAL DISTRIBUTION AND GAS FILLING ON THE PROPERTIES OF GRAPHITE NITRATE DURING ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS

I.V. Bratkov, O.V. Chagin, M.G. Dontsov, T.V. Ershova, I.A. Savitsky

Ilya V. Bratkov (ORCID 0000-0002-2112-0824)*, Oleg V. Chagin (ORCID 0000-0002-8921-0850), Maxim G. Dontsov (ORCID 0000-0001-6408-6542), Tatiana V. Ershova (ORCID 0000-0002-5350-8209), Igor A. Savitsky (ORCID 0000-0001-6335-4701)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia

E-mail: bratkov@isuct.ru*, chagin@isuct.ru, dontsov@isuct.ru, tanya.ersh@yandex.ru, Ggoga.savitskiy@mail.ru

Today, there is a growing demand for products made of thermally expanded graphite, which is widely used in the production of thermo- and chemically resistant seals, highly efficient sorbents of petroleum products, and electrode materials of electrochemical energy sources. One of the promising methods for obtaining thermally expanding graphite compounds (TEG) is electrochemical synthesis by anodic treatment of graphite powders in solutions of mineral acids. Graphite nitrate obtained in this way has a high degree of thermal expansion and low corrosion activity. However, the industrial synthesis of TEG in this way encounters a number of difficulties associated with the lack of uniformity of the properties of the resulting product. In this study, the parameters of the anodic treatment of graphite powders were analyzed for the equipotence of the suspension electrode and the properties of TEG. The synthesis of TEG was carried out in an electrochemical cell of an original design with a movable perforated piston made of titanium, which was used to regulate the clamping force of the anode basket to the cathode. 60% HNO_3 was used as the electrolyte. The treatment was carried out in galvanostatic mode at different values of the anode current density. It has been established that the key factor determining the uneven properties of the synthesized product is the gradient of the gas filling of the electrolyzer over the volume of the suspension electrode. The oxygen released together on the anode is trapped in the central part of the anode, reducing the electrical conductivity of the suspension, and at the same time it is an additional chemical oxidizer. This leads to the formation of zones with varying degrees of graphite oxidation and the production of TRSG with different phase compositions, which is established by X-ray phase analysis. It was found that, depending on the sampling site from the reaction zone, thermally expanded samples show a bulk density of 2.0 to 6.6 g/l. To increase the uniformity of thermal expansion of graphite, it is necessary to optimize the design of electrolyzers to improve gas removal.

Keywords: graphite nitrate, electrochemical synthesis, exfoliated graphite, slurry anode, potential distribution, gas filling

Для цитирования:

Братков И.В., Чагин О.В., Донцов М.Г., Ершова Т.В., Савицкий И.А. Влияние распределения анодного потенциала и газонаполнения на свойства нитрата графита при электрохимическом синтезе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2026. Т. 69. Вып. 9. С. 106–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20266909.7109.

For citation:

Bratkov I.V., Chagin O.V., Dontsov M.G., Ershova T.V., Savitsky I.A. Influence of anode potential distribution and gas filling on the properties of graphite nitrate during electrochemical synthesis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2026. V. 69. N 9. P. 106–113. DOI: 10.6060/ivkkt.20266909.7109.

ВВЕДЕНИЕ

Терморасширенный графит (ТРГ) обладает развитой пористой структурой, химической и термической стойкостью, ввиду чего получил широкое распространение в промышленности [1, 2]. Терморасширенный графит применяется в качестве высокотемпературных уплотнений и прокладок для нефтегазовой и атомной промышленности [3, 4], как сорбент при ликвидации нефтяных разливов [5, 6], в электродах химических источников тока [7, 8]. Исходным материалом для получения ТРГ служат интеркалированные соединения графита (ИСГ) акцепторного типа с минеральными кислотами, например, нитрат графита (НГ) [9, 10].

В промышленности наиболее распространен химический способ получения ТРСГ, заключающийся в обработке графита концентрированными кислотами-окислителями (например, HNO_3 , H_2SO_4

в присутствии KMnO_4). Несмотря на простоту процесса, данный способ не лишен недостатков. К ним относятся сложность управления степенью интеркаляции ввиду неравномерности химического потенциала системы и использование больших объемов агрессивных реагентов, а также экологические проблемы, связанные с утилизацией отходов [11, 12]. Ввиду этого, электрохимический способ производства ТРСГ рассматривается как более совершенный, управляемый и экологически безопасный способ [13, 14]. Данный метод дает возможность точного управления степенью и глубиной внедрения анионов (NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- и др.) за счет изменения плотности тока, потенциала и количества сообщенного электричества [15, 16]. Благодаря этому можно получать продукт с заранее заданными характеристиками (степень внедрения, степень расширения) при более высокой воспроизводимости характеристик, а также использовать менее концентрированные кислоты, снизить их удельный расход [17, 18].

При помощи анодного окисления графита в растворах кислот можно получать ИСГ стехиометрического состава, а также так называемые «перекисленные» соединения. Такие соединения содержат в межслоевом пространстве большее количество кислородсодержащих функциональных групп и воды, что приводит к снижению температуры терморасширения до ~ 250 °С вместо обычных 900 °С, повышает степень расширения ТРСГ и снижает энергозатраты на его производство [17]. Более того, электрохимическое интеркалирование анионов лежит в основе работы перспективных источников тока, где может выступать как анодом, так и катодом [19-21].

Несмотря на все отмеченные преимущества электрохимического способа, его промышленная реализация обуславливается рядом технологических трудностей. Одной из ключевых проблем при масштабировании процесса является существенная неоднородность свойств ТРСГ [22]. Как показано в работах Яковлева и др. [23], электрохимическое поведение дисперсных графитовых электродов в HNO_3 отличается от компактных электродов, ввиду зависимости электропроводности суспензии от соотношения твердое:жидкое и интенсивного газо-выделения при анодной поляризации [24-26].

Работы, посвященные улучшению равномерности фазового состава ТРСГ, как правило рассматривают различные варианты конструкций электролизеров (например, с подвижным поршнем для подпрессовки) и поиск оптимальных режимов электролиза. Так, в исследованиях Wang et al. [22] для получения графена было предложено использование парафинового покрытия для предотвращения расслаивания частиц графита в процессе анодной обработки. Однако проблема низкой эквипотенциальности суспензионного анода при анодной обработке порошков графита и влияние газонаполнения электролизера на свойства конечного ТРГ остаются малоизученными и требуют систематического анализа.

Таким образом, целью настоящей работы является установление закономерностей влияния неравномерности распределения анодного потенциала в объеме суспензионного электрода на фазовый состав и свойства нитрата графита, получаемого электрохимическим синтезом в 60% азотной кислоте, а также на качество терморасширенного графита.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

В работе были использованы природный чешуйчатый графит марки «ГТ» Тайгинского месторождения и 60% азотная кислота (ГОСТ 701-89).

Получение соединений внедрения графита

Предварительно готовили смесь графита и 60%- HNO_3 в соотношении 1:1,15. Данную суспензию переносили в малогабаритную электрохимическую ячейку, размерами 115×75 мм, высота слоя графита составляла 10 мм (рис. 1). С помощью перфорированного титанового поршня подпрессовывали графит к токоотводу из платинированного титана и наливали в катодное пространство 60%- HNO_3 . Прикладываемый момент прижима подвижной анодной корзины составлял от 0,5 до 1,5 Н·м. Далее проводили синтез в гальваностатическом режиме. В ходе эксперимента значения плотности тока варьировались от 50 до 150 мА/г, электролиз проводили до сообщения системе заряда 100 мА·ч/г.

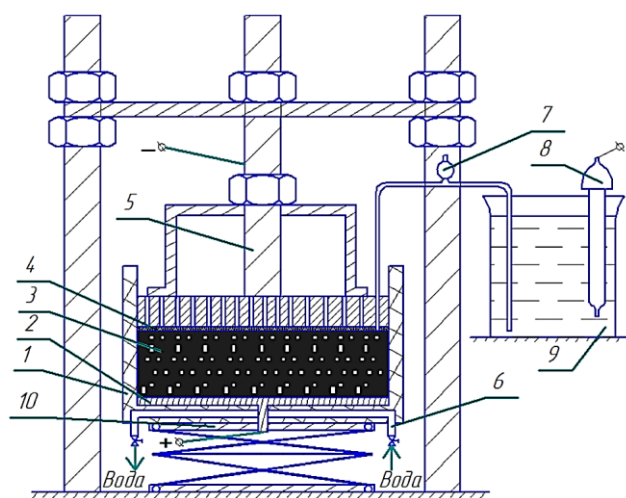


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с подвижным поршнем. 1 – корпус из полипропилена; 2 – коллектор тока из платинированного титана; 3 – суспензионный графитовый анод; 4 – диафрагма из полипропиленовой ткани; 5 – катод из титана; 6 – плита с каналами под теплоноситель; 7 – электролитический ключ; 8 – хлоридсеребряный электрод; 9 – раствор KCl; 10 – прижимное устройство

Fig. 1. Scheme of the electrochemical cell with a movable piston. 1 – Polypropylene body; 2 – Current collector made of platinized titanium; 3 – Graphite slurry anode; 4 – Polypropylene fabric diaphragm; 5 – Titanium cathode; 6 – Plate with channels for coolant; 7 – Electrolytic bridge; 8 – Silver/silver chloride electrode; 9 – KCl solution; 10 – Pressing device

Получение окисленного графита

Образцы ИСГ подвергали гидролизу, для чего образцы быстро переносили в колбу и разбавляли холодной дистиллированной водой ($t = 15 - 18$ °С) при перемешивании. После разбавления твердую фазу отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали водой до уровня pH промывных вод 6. Сушка полученных образцов осуществлялась при температуре 40 °С в сушильном шкафу в течение 24 ч.

Получение терморасширенного графита

Термическую обработку окисленного графита проводили в динамических условиях. Предварительно в муфельную печь помещали корундовый тигель и выдерживали его при температуре 900 °С в течение 30 мин. Затем вносили в него навеску окисленного графита и выдерживали в течение 60 с в печи. Образцы вынимали из печи, охлаждали на воздухе до комнатной температуры и измеряли насыпную плотность по стандартной методике.

Определение коэффициента газонаполнения ячейки

При изучении баланса напряжения опытным путем определяются следующие величины: общее напряжение на ванне, потенциал анода, потенциал катода, падение напряжения в диафрагме, падение напряжения в диафрагме и электролите. Схема включения электролизера показана на рис. 2.

Перед измерением потенциалов (относительно хлоридсеребряных электродов) при заданной плотности тока проводили электролиз в течение 10 мин. Потенциал анода определяли при измерении разности потенциалов между анодом 8 и электродом сравнения 7, потенциал катода – между катодом 3 и электродом сравнения 4. Падение напряжения $\Delta U_{эл} + \Delta U_{д}$ соответствует разности, измеренной между электродами в положении 4 и 7. Электродами в точках 5 и 6 определяли падение напряжения в диафрагме.

Газонаполнение ячейки K_G определяли по формуле:

$$K_G = \Delta U_{эл} / j \cdot \rho \cdot l.$$

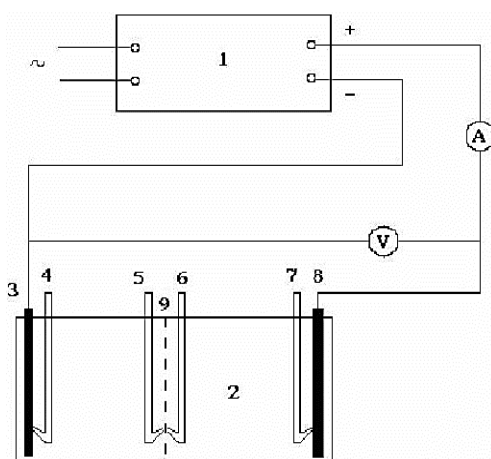


Рис. 2. Схема включения электролизера: 1 – выпрямитель; 2 – электролизер; 3,8 – электроды; 4 – 7 – положения электродов сравнения; 9 – диафрагма

Fig. 2. Connection diagram of the electrolyzer: 1 – Power supply; 2 – Electrolyzer; 3,8 – Electrodes; 4 – 7 – Positions of reference electrodes; 9 – Diaphragm

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью дифрактометра «POWDIX 600», $\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон съемки от 8 до 80° [27].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния анодной плотности тока на электрохимические параметры процесса была выполнена серия экспериментов при значениях $i_a = 50, 100$ и 150 мА/г измерением потенциала суспензионного анода в двух точках: в углу (Т. 1) и в середине (Т. 2) ячейки. Полученные зависимости (рис. 3) свидетельствуют о существенной неравномерности распределения потенциала по объему анода.

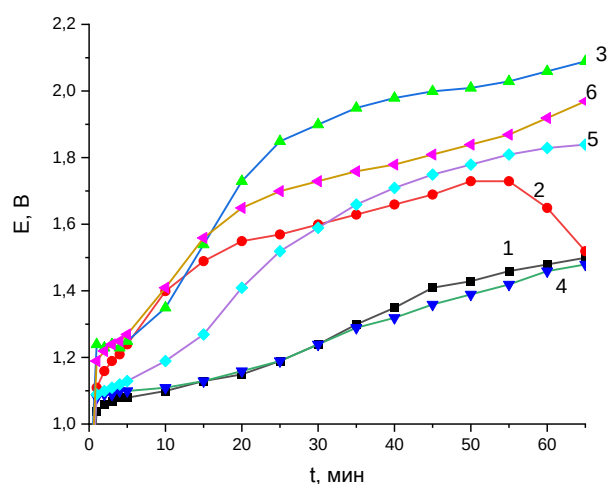


Рис. 3. Зависимость потенциала суспензионного анода от времени при различных плотностях тока: 1) Т.1 при $i_a = 50$ мА/г; 2) Т.1 при $i_a = 100$ мА/г; 3) Т.1 при $i_a = 150$ мА/г; 4) Т.2 при $i_a = 50$ мА/г; 5) Т.2 при $i_a = 100$ мА/г; 6) Т.2 при $i_a = 150$ мА/г
Fig. 3. Dependence of the slurry anode potential on the time at various current densities: 1) T.1 at $i_a = 50$ мА/г; 2) T.1 at $i_a = 100$ мА/г; 3) T.1 at $i_a = 150$ мА/г; 4) T.2 at $i_a = 50$ мА/г; 5) T.2 at $i_a = 100$ мА/г; 6) T.2 at $i_a = 150$ мА/г

Как показано на рис. 3, разность потенциалов между точками 1 и 2 закономерно увеличивается с ростом плотности тока. Если при плотности тока 50 мА/г значения потенциала в углу и середине ячейки различаются незначительно ($\Delta E \approx 0,02 - 0,05$ В), то при увеличении плотности тока до 150 мА/г разность потенциалов возрастает до 0,12–0,20 В. Наиболее равномерное распределение потенциала обеспечивается при минимальной из исследованных плотностей тока – 50 мА/г.

Полученные образцы из точек Т.1 и Т.2 были подвергнуты гидролизу и термообработке для получения ТРГ, после чего определены их насыпная плотность и коэффициент терморасширения. Анализ этих данных выявляет четкую корреляцию с электрохимическими измерениями (табл. 1).

Таблица 1

Свойства ТРГ из полученных образцов

Table 1. Properties of TEG from the obtained samples

Точка отбора проб	j_a , мА/г	$d_{ТРГ}$, г/л	$K_{ТР}$, см ³ /г	Степень и равномерность интеркаляции
Т.1	50	11	78	Неравномерная, слабая
Т.2		2,8	217	Оптимальная
Т.1	100	9	90	Неравномерная, средняя
Т.2		2,5	216	Близкая к оптимальной
Т.1	150	11	68	Резко неравномерная
Т.2		1,9	297	Высокая, с переокислением

Образцы, отобранные из середины ячейки (Т.2), обладают значительно более высокими эксплуатационными характеристиками: насыпная плотность снижается до 1,9-2,8 г/л, а коэффициент расширения достигает 216-297 см³/г. Однако материал из угловых зон электролизера (Т.1) имеет высокую насыпную плотность (9-11 г/л) и низкий коэффициент расширения (68-90 см³/г). Также стоит отметить, что с ростом анодной плотности тока с 50 до 150 мА/г качество ТРГ в центральной зоне улучшается: $d_{ТРГ}$ падает с 2,8 до 1,9 г/л, в то время как в угловой зоне оно остается стабильно низким.

Такие различия можно объяснить неравномерными значениями анодного потенциала ввиду разной электропроводности суспензии. Это вызвано выделяющимся на аноде кислородом, который выполняет несколько функций. Во-первых, пузырьки газа, накапливаясь в объеме суспензии, частично блокируют поверхность графитовых частиц, увеличивая локальное сопротивление и увеличивая истинную анодную плотность тока [22, 23]. Во-вторых, в сильноокислой среде выделяющийся кислород выступает в качестве дополнительного химического окислителя. В зонах с затрудненным отводом газа концентрация выделяющегося кислорода выше, что приводит к увеличению окислительной способности системы и приводит к образованию высших ступеней интеркаляции и даже переокислению графита. Это объясняет высокое расширение (297 см³/г) и низкую насыпную плотность (1,9 г/л) образца из центра при 150 мА/г.

В угловых зонах электролизера, ввиду близости поджигающего катода к стенкам и естественным технологическим зазором между ними, отвод пузырьков газа облегчен. Это снижает блокирующий эффект и концентрацию кислорода, что

приводит к менее интенсивной и более равномерной интеркаляции. В результате ТРГ из этих зон имеет стабильно невысокое качество.

Для подробного анализа неравномерности процесса был проведен отбор проб из четырех точек анодной корзины: прианодное пространство (дно) – в углу (УД) и середине (СД); прикатодное пространство (поверхность) – в углу (УП) и середине (СП). Синтез ТРСГ проводили при степени подпрессовки 1 Н·м и плотности тока 100 мА/г. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и оценивали их способность к терморасширению.

Рентгенофазовый анализ (табл. 2) показал наличие в продуктах трех фаз, соответствующих разной степени окисления:

- **Фаза графита (Гр)** – узкий интенсивный пик при $2\theta \approx 26,5^\circ$ ($d_{002} \approx 0,335$ нм);
- **Фаза дефектного графита (ДГ)** – уширенный пик при $2\theta \approx 26^\circ$ ($d_{002} \approx 0,340-0,345$ нм), соответствующий графиту с разупорядоченной структурой;
- **Фаза оксида графена (ОГ)** – пик малой интенсивности при $2\theta \approx 13^\circ$ ($d_{002} \approx 0,65-0,67$ нм), указывающий на наличие сильно окисленных областей.

Количественное соотношение этих фаз, а также значения межплоскостных расстояний (d_{002}) и размеров кристаллитов (L_c) существенно различаются в зависимости от места отбора пробы (табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав и свойства ТРГ в различных точках объема анода

Table 2. Phase composition and properties of TEG at different points in the anode volume

	Название образца			
	СП	СД	УП	УД
$S_{ДГ} (\approx 26^\circ) \cdot 10^4$, у.е.	29	105	28	44
$S_{Гр} (\approx 26,5^\circ) \cdot 10^4$, у.е.	30	44	13	12
$d_{002} (\approx 26^\circ)$, нм	0,3491	0,3468	0,3507	0,3492
$d_{002} (\approx 26,5^\circ)$, нм	0,3368	0,3355	0,3368	0,3355
$L_c (\approx 26^\circ)$, нм	5,4	6,2	7,6	5,4
$L_c (\approx 26,5^\circ)$, нм	9,4	13,9	10,5	17,1
$d_{ТРГ}$, г/л	2,4	6,6	2,0	3,2
$K_{ТР}$, см ³ /г	257	120	297	187

Наибольшее содержание дефектной фазы (пик ДГ) зафиксировано в пробе из центра дна ячейки (СД). Интегральная площадь этого пика более чем в два раза превышает аналогичные показатели для других точек. Это указывает на более интенсивное окисление графита, выраженное в сильной разупорядоченности структуры графита. Пробы из

углов ячейки (УД и УП) имеют схожий фазовый состав, что говорит о более равномерном распределении тока в данной плоскости суспензионного анода.

Свойства ТРГ, полученного из этих проб (табл. 2), подтверждают выводы РФА. Максимальный коэффициент расширения (до $297 \text{ см}^3/\text{г}$) и минимальная насыпная плотность ($2,0 \text{ г/л}$) наблюдаются для проб из прикатодного пространства (УП, СП), особенно из угла поверхности (УП). Это указывает на формирование в этих зонах нитрата графита с равномерным распределением интеркалата в межплоскостном пространстве графита без значительного повреждения кристаллической структуры графита.

Наихудшими свойствами обладает ТРГ из центра дна (СД): высокая насыпная плотность ($6,6 \text{ г/л}$) и низкий коэффициент расширения ($120 \text{ см}^3/\text{г}$). Соотношение этих показателей с фазовым составом позволяет сделать вывод о значительном нарушении структуры графита в зоне СД. Избыточное окисление приводит не к протеканию процессов интеркаляции, а к частичной деструкции углеродного каркаса, образованию большого количества кислородсодержащих групп и, как следствие, к потере способности материала к эффективному терморасширению.

Ключевую роль в образовании градиента свойств ТРСГ играет неравномерное газонаполнение электролизера. Измерения составляющих баланса напряжения (табл. 3) показали, что коэффициент газонаполнения (K_{Γ}) в центре ячейки значительно выше, чем на ее краях (табл. 3). При увеличении плотности тока со 100 до 300 А/м^2 соотношение K_{Γ} (угол)/ K_{Γ} (центр) падает с $0,47$ до $0,30$, что указывает на большее газонаполнение центральной области суспензии.

Таблица 3

Влияние плотности тока на коэффициент газонаполнения

Table 3. Effect of current density on the gas filling coefficient

$j, \text{ А/м}^2$	K_{Γ} (угол)	K_{Γ} (центр)	K_{Γ} (угол)/ K_{Γ} (центр)
100	12,73	27,05	0,47
200	7,00	16,71	0,42
300	3,71	12,51	0,30

Повышенное газонаполнение в центре ячейки приводит к снижению электропроводности суспензии. Это приводит к дополнительному падению напряжения в зонах контакта частиц графита и изменению значений локального потенциала и истинной плотности тока на частицах. Увеличенная истинная плотность тока интенсифицирует

процесс окисления. Кроме того, накопление газа в центральной зоне суспензионного электрода приводит к дополнительному химическому окислению поверхности графита, что способствует его переокислению и образованию дефектной фазы, что и фиксируется РФА.

Таким образом, градиент газонаполнения создает в объеме суспензионного анода зоны с отличающимися электрохимическими и химическими условиями. В центре дна (СД) повышение локального сопротивления, повышенной плотности тока и увеличенной концентрации кислорода приводит к получению ТРГ низкого качества. В углах ячейки, и особенно в прикатодном пространстве (УП), благодаря эффективному отводу газа создаются условия для равномерной интеркаляции, что обеспечивает образование ТРГ с низкой насыпной плотностью.

ВЫВОДЫ

Установлено, что электрохимический синтез нитрата графита в электролизере с суспензионным анодом протекает с градиентом свойств по объему реактора. Разность потенциалов между угловой и центральной зонами анода возрастает с увеличением плотности тока: от $0,02\text{--}0,05 \text{ В}$ при 50 мА/г до $0,12\text{--}0,20 \text{ В}$ при 150 мА/г , что свидетельствует о нарастании неравномерности процесса.

Установлена зависимость между локальным газонаполнением суспензии и степенью расширения ТРСГ. Коэффициент газонаполнения (K_{Γ}) в центре ячейки в $2,1\text{--}3,4$ раза выше, чем на ее периферии. Накопление газа в центральной зоне суспензионного электрода снижает ее электропроводность, повышает истинную анодную плотность тока и увеличивает концентрацию активного кислорода, выступающего в роли дополнительного окислителя.

Рентгенофазовый анализ выявил наличие в синтезируемых образцах ТРСГ трех фаз: графита, дефектного графита и оксида графена. Наибольшее содержание дефектной фазы наблюдается в пробе из центра дна ячейки (СД), что указывает на переокисление материала в этой зоне. Пробы из угловых областей характеризуются более однородным фазовым составом.

Свойства терморасширенного графита (ТРГ) напрямую зависят от места отбора проб. Образцы из прикатодного пространства, особенно из угла с поверхности анода (УП), обладают лучшими характеристиками: насыпная плотность $2,0\text{--}2,4 \text{ г/л}$, коэффициент терморасширения до $297 \text{ см}^3/\text{г}$. Материал из центра дна анода (СД) демонстрирует худшие показатели: плотность $6,6 \text{ г/л}$, коэффициент расширения $120 \text{ см}^3/\text{г}$.

Увеличение анодной плотности тока до 150 мА/г способствует снижению насыпной плотность ТРГ до 1,9 г/л, но приводит к снижению равномерности распределения потенциала. Это указывает на то, что для получения однородного по свойствам ТРГ необходим не просто подбор значений анодного потенциала и плотности тока, но и обес-

печение равномерного отвода газов из всего объема анодного пространства.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Chung D.D.L.** Review graphite. *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 1475-1489. DOI: 10.1023/A:1014915307738.
2. **Celzard A., Mareche J.F., Furdin G.** Modelling of exfoliated graphite. *Progr. Mater. Sci.* 2005. V. 50. P. 93-179. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.08.002.
3. **Morozov N.S., Kovaleva M.G., Sivolapov P.Y.** Tribological Properties of Graphite Foils with Different Densities and Particle Sizes. *Nanomaterials*. 2024. V. 14. N 18. 1499. DOI: 10.3390/nano14181499.
4. **Jaszak P.** Modeling of the elastic properties of compressed expanded graphite. *Int. J. Pressure Vessels Piping*. 2020. V. 187. 104158. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2020.104158.
5. **Kadoshnikov V.M., Zadvernyuk G.P., Patsvala B.R.** A Composite Magnetosensitive Sorbent Based on the Expanded Graphite for the Clean-Up of Oil Spills. *C — J. Carbon Res.* 2023. V. 9. N 2. 39. DOI: 10.3390/c9020039.
6. **Toyoda M., Inagaki M.** Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite. *Spill. Sci. Technol. Bull.* 2003. V. 8. N 5-6. P. 467-474. DOI: 10.1016/S1353-2561(03)00131-2.
7. **Xu J., Dou Y., Wei Z.** Recent Progress in Graphite Intercalation Compounds for Rechargeable Metal (Li, Na, K, Al)-Ion Batteries. *Adv. Sci.* 2017. V. 4. N 10. 1700146. DOI: 10.1002/advs.201700146.
8. **Lu A., Zhang X., Chen Y.** Metal chloride-graphite intercalation compounds for rechargeable metal-ion batteries. *Carbon Energy*. 2024. V. 6. N 10. P. e600. DOI: 10.1002/cey2.600.
9. **Сорокина Н.Е., Монаякина Л.А., Максимова Н.В., Авдеев В.В.** Потенциалы образования нитрата графита при спонтанном и электрохимическом интеркалировании графита. *Неорг. материалы*. 2002. Т. 38. № 5. С. 589-597.
10. **Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Zatsepin A.F.** Thermal decomposition of graphite nitrate. *Carbon*. 2013. V. 59. P. 337-343. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.11.020.
11. **Saikam L., Senthilnathan J., Yoshimura M.** A review on exfoliated graphite: Synthesis and applications. *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 152. 110685. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110685.
12. **Dimiev A.M., Tour J.M.** Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 3. P. 3060-3068. DOI: 10.1021/nn500606a.
13. **Matsuo Y., Kondo Y., Ito Y.** Electrochemical intercalation of anions into graphite: Fundamental aspects, material synthesis, and application to the cathode of dual-ion batteries. *ChemistryOpen*. 2024. V. 13. N 8. P. e202300244. DOI: 10.1002/open.202300244.
14. **Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Финаенов А.И.** Электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита в азотнокислом электролите. *Журн. прикл. химии*. 2002. Т. 75. № 10. С. 1632-1638.
15. **Besenhard J.O., Mohwald H., Nickl J.J.** Anodic oxidation of graphite in H₂SO₄ dilatometry - in situ X-ray diffraction

REFERENCES

1. **Chung D.D.L.** Review graphite. *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 1475-1489. DOI: 10.1023/A:1014915307738.
2. **Celzard A., Mareche J.F., Furdin G.** Modelling of exfoliated graphite. *Progr. Mater. Sci.* 2005. V. 50. P. 93-179. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2004.08.002.
3. **Morozov N.S., Kovaleva M.G., Sivolapov P.Y.** Tribological Properties of Graphite Foils with Different Densities and Particle Sizes. *Nanomaterials*. 2024. V. 14. N 18. 1499. DOI: 10.3390/nano14181499.
4. **Jaszak P.** Modeling of the elastic properties of compressed expanded graphite. *Int. J. Pressure Vessels Piping*. 2020. V. 187. 104158. DOI: 10.1016/j.ijpvp.2020.104158.
5. **Kadoshnikov V.M., Zadvernyuk G.P., Patsvala B.R.** A Composite Magnetosensitive Sorbent Based on the Expanded Graphite for the Clean-Up of Oil Spills. *C — J. Carbon Res.* 2023. V. 9. N 2. 39. DOI: 10.3390/c9020039.
6. **Toyoda M., Inagaki M.** Sorption and Recovery of Heavy Oils by Using Exfoliated Graphite. *Spill. Sci. Technol. Bull.* 2003. V. 8. N 5-6. P. 467-474. DOI: 10.1016/S1353-2561(03)00131-2.
7. **Xu J., Dou Y., Wei Z.** Recent Progress in Graphite Intercalation Compounds for Rechargeable Metal (Li, Na, K, Al)-Ion Batteries. *Adv. Sci.* 2017. V. 4. N 10. 1700146. DOI: 10.1002/advs.201700146.
8. **Lu A., Zhang X., Chen Y.** Metal chloride-graphite intercalation compounds for rechargeable metal-ion batteries. *Carbon Energy*. 2024. V. 6. N 10. P. e600. DOI: 10.1002/cey2.600.
9. **Sorokina N.E., Monyakina L.A., Maksimova N.V., Avdeev V.V.** Potentials of Graphite Nitrate Formation during Spontaneous and Electrochemical Graphite Intercalation. *Inorg. Mater.* 2002. 38. P. 482-489. DOI: 10.1023/A:1015423105964.
10. **Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Zatsepin A.F.** Thermal decomposition of graphite nitrate. *Carbon*. 2013. V. 59. P. 337-343. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.11.020.
11. **Saikam L., Senthilnathan J., Yoshimura M.** A review on exfoliated graphite: Synthesis and applications. *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 152. 110685. DOI: 10.1016/j.inoche.2023.110685.
12. **Dimiev A.M., Tour J.M.** Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 3. P. 3060-3068. DOI: 10.1021/nn500606a.
13. **Matsuo Y., Kondo Y., Ito Y.** Electrochemical intercalation of anions into graphite: Fundamental aspects, material synthesis, and application to the cathode of dual-ion batteries. *ChemistryOpen*. 2024. V. 13. N 8. P. e202300244. DOI: 10.1002/open.202300244.
14. **Yakovleva E.V., Yakovlev A.V., Finaenov A.I.** Electrochemical Synthesis of Thermally Expandable Graphite Compounds in Nitrate Electrolyte. *Russ. J. of Appl. Chem.* 2002. 75. P. 1598-1604. DOI: 10.1023/A:1022211314477.

- Impedance spectroscopy. *Synth. Met.* 1983. V. 7. N 3-4. P. 185-192. DOI: 10.1016/0379-6779(83)90046-2.
16. **Scharff P., Xu Z.Y., Stumpp E.** Reversibility of the intercalation of nitric acid into graphite. *Carbon.* 1991. V. 29. N 1. P. 31-37. DOI: 10.1016/0008-6223(91)90091-V.
 17. **Финаенов А.И., Яковлев А.В., Яковлева Е.В.** Электрохимическое получение терморасширяющихся соединений графита для углеродсодержащих композитов. *Вестн. СГТУ.* 2011. № 2. С. 75-85.
 18. **Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V.** Anodic oxidation of graphite in 10-98% HNO₃ solutions. *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. N 4. P. 360-365. DOI: 10.1023/A:1017575710886.
 19. **Placke T., Fromm O., Lux S.F.** Dual-ion cells based on anion intercalation into graphite from ionic liquid-based electrolytes. *J. Power Sour.* 2012. V. 200. P. 83-91. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.070.
 20. **Read J.A.** In-Situ Studies on the Electrochemical Intercalation of Hexafluorophosphate Anion in Graphite with Selective Cointercalation of Solvent. *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. N 16. P. 8438-8446. DOI: 10.1021/jp5115465.
 21. **Братков И.В., Донцов М.Г., Ершова Т.В.** Исследование электрохимически диспергированного графита в качестве электропроводящей добавки в электрохимических двойнослойных конденсаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 83-88. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6870.
 22. **Wang H., Zhang X., Liu Y.** High-Yield and High-Throughput Production of Graphene via Confined Space Electrochemical Exfoliation in Strong Alkaline Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 39. P. 34456-34466. DOI: 10.1021/acsami.7b09401.
 23. **Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Финаенов А.И.** Исследование электрохимического интеркалирования графита в растворах HNO₃ методом хроновольтамперометрии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 34-39. DOI: 10.6060/tcct.20176001.5342.
 24. **Beck F., Krohn H.** The mechanism of anodic graphite oxidation in sulfuric acid. *Electrochim. Acta.* 1986. V. 31. N 8. P. 1019-1026. DOI: 10.1016/0013-4686(86)80016-9.
 25. **Kang F., Leng Y., Zhang T.Y.** Electrochemical synthesis of graphite intercalation compounds in nitric acid. *Carbon.* 1997. V. 35. N 8. P. 1089-1096. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00065-1.
 26. **Savitsky O.V., Lysakovskiy V.V.** Electric conductivity of resist heating details produced by pressing. *Rock-Destroying Metalwork. Instrum. Tech. Technol. Manuf. Appl.* 2018. V. 21. P. 295-300.
 27. **Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А., Смирнов Н.Н.** Исследование влияния механохимической активации в ударно-отражательной мельнице на кристаллическую структуру природного графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 68-74. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.
 15. **Besenhard J.O., Mohwald H., Nickl J.J.** Anodic oxidation of graphite in H₂SO₄ dilatometry - in situ X-ray diffraction - Impedance spectroscopy. *Synth. Met.* 1983. V. 7. N 3-4. P. 185-192. DOI: 10.1016/0379-6779(83)90046-2.
 16. **Scharff P., Xu Z.Y., Stumpp E.** Reversibility of the intercalation of nitric acid into graphite. *Carbon.* 1991. V. 29. N 1. P. 31-37. DOI: 10.1016/0008-6223(91)90091-V.
 17. **Finayonov A.I., Yakovlev A.V., Yakovleva E.V.** Electrochemical production of thermally expandable graphite compounds for carbon-containing composites. *Vestn. SGTU.* 2011. N 2. P. 75-85. (in Russian).
 18. **Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V.** Anodic oxidation of graphite in 10-98% HNO₃ solutions. *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. N 4. P. 360-365. DOI: 10.1023/A:1017575710886.
 19. **Placke T., Fromm O., Lux S.F.** Dual-ion cells based on anion intercalation into graphite from ionic liquid-based electrolytes. *J. Power Sour.* 2012. V. 200. P. 83-91. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.070.
 20. **Read J.A.** In-Situ Studies on the Electrochemical Intercalation of Hexafluorophosphate Anion in Graphite with Selective Cointercalation of Solvent. *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. N 16. P. 8438-8446. DOI: 10.1021/jp5115465.
 21. **Bratkov I.V., Dontsov M.G., Ershova T.V.** Study of electrochemically dispersed graphite as an electrically conductive additive in electrochemical double-layer capacitors. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N. 9. P. 83-88 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6870.
 22. **Wang H., Zhang X., Liu Y.** High-Yield and High-Throughput Production of Graphene via Confined Space Electrochemical Exfoliation in Strong Alkaline Electrolyte. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. N 39. P. 34456-34466. DOI: 10.1021/acsami.7b09401.
 23. **Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Finayonov A.I.** Study of electrochemical intercalation of graphite in HNO₃ solutions by chronovoltammetry. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2017. V. 60. N 1. P. 34-39 (in Russian). DOI: 10.6060/tcst.20176001.5342.
 24. **Beck F., Krohn H.** The mechanism of anodic graphite oxidation in sulfuric acid. *Electrochim. Acta.* 1986. V. 31. N 8. P. 1019-1026. DOI: 10.1016/0013-4686(86)80016-9.
 25. **Kang F., Leng Y., Zhang T.Y.** Electrochemical synthesis of graphite intercalation compounds in nitric acid. *Carbon.* 1997. V. 35. N 8. P. 1089-1096. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00065-1.
 26. **Savitsky O.V., Lysakovskiy V.V.** Electric conductivity of resist heating details produced by pressing. *Rock-Destroying Metalwork. Instrum. Tech. Technol. Manuf. Appl.* 2018. V. 21. P. 295-300.
 27. **Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A., Smirnov N.N.** Investigation of the effect of mechanochemical activation in a shock-reflective mill on the crystal structure of natural graphite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 4. P. 68-74 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.

Поступила в редакцию 03.03.2026

Принята к опубликованию 10.03.2026

Received 03.03.2026

Accepted 10.03.2026