

УДК 66.011+66.087.3+661.669

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА В РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

К.Б. Емельянов, А.Е. Бычков, В.Л. Зеленко, Л.И. Хейфец

(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: kostya.emelyanov@gmail.com)

Предложена математическая модель процесса анодного интеркалирования плотной графитовой суспензии в разбавленной азотной кислоте, где спонтанное интеркалирование отсутствует. Модель основана на представлении об электронейтральности частицы графита, вследствие чего поток анионов NO_3^- , поступающих в частицу, в точности равен количеству электронов, отводимых от частицы к токоподводу по механизму электронной проводимости, обеспечиваемому внешним поджатием суспензии. Поляризация анода обусловлена массопереносом анионов NO_3^- внутри эквипотенциальной графитовой частицы. Численное решение задачи показало, что уже при небольшой высоте слоя суспензии графита (0.02 м) наблюдается неравномерность интеркалирования, что согласуется с экспериментальными данными, приведенными в литературе. Предложены метод оценки неравномерности интеркалирования и способ ее уменьшения посредством перехода к многоступенчатому процессу. Результаты численных расчетов могут быть использованы для прогнозирования технологических характеристик конечного продукта.

Ключевые слова: анодное интеркалирование графита, нитрат графита, массоперенос, математическая модель, неравномерность интеркалирования.

Введение

Кристаллическая решетка графита имеет слоистую структуру. Атомы углерода внутри слоя связаны прочными ковалентными связями, а слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Слоистая структура графита позволяет различным атомам и молекулам проникать в межслоевое пространство. При этом образуются так называемые соединения внедрения в графит (СВГ), которые являются промежуточными продуктами при получении уплотнительных материалов, обладающих уникальными эксплуатационными свойствами [1, 2]. В промышленности для получения СВГ используют взаимодействие графита с сильными неорганическими кислотами – с серной кислотой в присутствии окислителя для получения бисульфата графита и с концентрированной азотной кислотой для получения нитрата графита. При получении бисульфата графита оказывается технологически удобнее заменить химический окислитель на анодное окисление, а при работе с разбавленной азотной кислотой (менее 70%) анодная поляризация графита является единственным возможным способом получения нитрата графита. Недостатком данного метода является неравномерное распределе-

ние межфазного тока по объему суспензии, состоящей из мелких дискообразных частиц графита и электролита, и как следствие низкое качество конечного продукта [3]. В связи с этим актуальным является теоретический анализ транспортных процессов, протекающих в суспензии графита. Кроме того, важное значение имеет прогнозирование технологических условий процесса интеркалирования графита, которые обеспечивали бы получение фольги, обладающей заданными качествами, например, определенной прочностью на разрыв.

Модель с лимитирующей стадией массопереноса

В общем случае в процессе интеркалирования можно выделить несколько стадий: 1) перенос интеркалята к поверхности графита, 2) адсорбция интеркалята на поверхности графита, 3) окислительно-восстановительная реакция, сопровождаемая внедрением интеркалята в графит, 4) перенос интеркалята в графите, 5) реакция образования ступеней СВГ [4]. Кроме того, как отмечалось во многих исследованиях, процессу собственно интеркалирования предшествует индукционный период, в течение которого происходит окисление поверхностных функциональных групп. Ско-

рость процесса определяется скоростью самой медленной стадии.

Предположим, что при анодном окислении графита в разбавленной азотной кислоте формирование нитрата графита лимитируется переносом нитрат-ионов между графеновыми слоями [5]. В силу эквипотенциальности частицы графита, обусловленной присутствием в графите «металлических» электронов, миграцией нитрат-ионов в электрическом поле внутри частицы можно пренебречь. Именно в таком приближении решена задача о концентрационной поляризации [6]. Таким образом, плотность межфазного тока j , который в рассматриваемом случае равен потоку нитрат-ионов внутрь частицы графита, связана с разностью потенциалов следующим соотношением

$$\varphi_e - \varphi_i = \varphi_e^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{\text{макс}}} \right), \quad (1)$$

где $j_{\text{макс}} = nFD(c^0/l)$ – плотность предельного диффузионного тока, n – заряд иона, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии нитрат-иона в пространстве между графеновыми слоями, c^0 – концентрация нитрат-иона вблизи внешней границы частицы, l – толщина диффузионного слоя, приближенно совпадающая с радиусом частицы графита, φ_e^0 – равновесный потенциал графита, предполагаемый в данной модели постоянным по слою графита. Заметим, что это предположение точно выполняется на начальной стадии интеркалирования или в случае периодического перемешивания суспензии, когда распределение массы графита по ступеням интеркалирования мало меняется по высоте слоя.

В промышленных установках анодного интеркалирования графита суспензия частиц графита в растворе электролита поджата специальной диафрагмой к анодному токоподводу с целью обеспечить достаточный электрический контакт между частицами графита [3, с. 81]. В лабораторных установках требуемую степень поджатия можно обеспечить циркуляцией электролита [7]. Тем не менее необходимо учитывать электрическое сопротивление фазы графита, обусловленное падением напряжения в точках контакта. Суспензию частиц графита в электролите представим системой из двух взаимопроникающих квазигомогенных фаз – фазы графита и фазы электролита (на рис. 1 эти фазы изображены по отдельности). Для данной системы справедливы следующие уравнения:

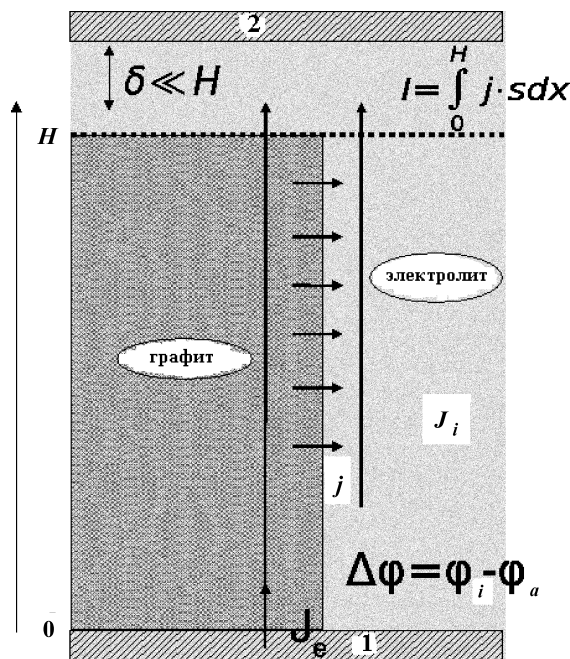


Рис. 1. Электрохимический реактор в представлении двух взаимопроникающих фаз; H – высота графитового анода, заштрихованная область – фаза графита, незаштрихованная – электролит. 1 – анодный токоподвод, 2 – катод. Пунктиром показана поджимающая диафрагма. Поперечными стрелками показан межфазный ток. Вертикальные стрелки (слева направо): ось координат, ток в фазе графита, ток в фазе электролита

закон Ома в электролите

$$\frac{d\varphi_i}{dx} = \frac{1}{k_i} J_i(x); \quad (2)$$

закон Ома в графите

$$\frac{d\varphi_e}{dx} = \frac{1}{k_e} J_e(x); \quad (3)$$

правило Кирхгофа

$$\frac{dJ_i}{dx} = sj(x); \quad (4)$$

закон сохранения заряда

$$J_t = \varepsilon J_i(x) + (1 - \varepsilon) J_e(x). \quad (5)$$

Здесь k_e – проводимость фазы графита, k_i – проводимость фазы электролита, s – удельная реакционная площадь, ε – порозность графитовой суспензии, J_t – общая плотность тока. Искомыми функциями являются потенциалы в фазах электролита и графита

та $\varphi_i(x)$, $\varphi_e(x)$, плотность тока в фазах электролита и графита $J_i(x)$, $J_e(x)$; плотность межфазного тока $J(x)$. Возникает проблема замыкания системы уравнений (2)–(5), поскольку количество искомых функций превосходит количество уравнений. Эта проблема может быть решена заданием связи между плотностью межфазного тока и разностью потенциалов фаз, например соотношением (1).

Для решения задачи (1)–(5) необходимо задать граничные условия. В области анодного токоподвода, который мы предполагаем идеально поляризуемым, плотность тока в электролите равна нулю. В силу малости отношения поверхности частиц верхнего слоя суспензии вблизи поджимающей диафрагмы к ее внутренней поверхности, плотностью межфазного тока в верхней части суспензии можно пренебречь в сравнении с величиной тока в прикатодной области. Следовательно, граничными условиями являются два следующих соотношения:

$$J_i(\xi)_{\xi=0} = 0, \quad (6)$$

$$J_e(\xi)_{\xi=1} = 0. \quad (7)$$

Введем безразмерную координату $\xi = x/H$ и безразмерный межфазный ток $y(\xi) = j(\xi)/j_{\max}$. Тогда после некоторых преобразований система уравнений (1)–(5) с граничными условиями (6), (7) сводится к следующей краевой задаче с единственным безразмерным параметром A :

$$\alpha'' + \alpha' \alpha - A \alpha, \quad (8)$$

$$\alpha(\xi)_{\xi=0} = -\frac{1}{k_e} \cdot \frac{HnF}{RT} \cdot \frac{J_t}{1-\varepsilon}, \quad (9)$$

$$\alpha(\xi)_{\xi=1} = \frac{1}{k_i} \cdot \frac{HnF}{RT} \cdot \frac{J_t}{\varepsilon}, \quad (10)$$

где

$$\alpha(\xi) = \frac{y'(\xi)}{1-y(\xi)},$$

$$A = \rho H^2 s j_{\max} \frac{nF}{RT},$$

$$\rho = \frac{1}{k_i} + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{1}{k_e}.$$

Поскольку электропроводность фазы графита много больше электропроводности фазы электролита, то вторым слагаемым в выражении для эффективного сопротивления суспензии ρ можно пренебречь и получить $\rho = 1/k_i$. С учетом извилистости β ионного тока внутри плотной суспензии эффективное сопротивление

суспензии можно представить как $\rho = \beta/k_i$. Решая задачу, мы, в конечном счете, определяем распределение межфазного тока по высоте суспензии. Физический смысл полученного распределения заключается в том, что через частицы графита, находящиеся в системе, пропускается неодинаковое количество заряда в зависимости от расположения частицы в слое.

Оценим величину безразмерного параметра A . В силу особенностей структуры графита ток проходит только через боковую поверхность дискообразных частиц графита. Удельная активная поверхность графита в этом случае может быть оценена как

$$s = \frac{2(1-\varepsilon)}{r},$$

r – средний радиус частиц графита, ε – порозность суспензии, $\varepsilon = 0,38$ – типичное значение, характерное для зернистых слоев, $r = 2,5 \times 10^{-2}$ см – радиус дискообразных частиц графита. Согласно работе [8], коэффициент диффузии D для аналогичной системы с серной кислотой находится в диапазоне 10^{-8} – 10^{-5} см²/с в зависимости от типа носителя заряда (анион или протон). В качестве коэффициента диффузии в азотной кислоте возьмем промежуточное значение $D = 10^{-6,5}$ см²/с. Примем толщину диффузионного слоя l для случая диффузии нитрат-анионов внутрь частиц графита равной радиусу частиц. Для 60%-й азотной кислоты ($1,3 \times 10^{-2}$ моль/см³) получаем

$$j_{\max} = nFD \frac{c^0}{l} = 4 \times 10^{-2} \frac{A}{\text{см}^2}.$$

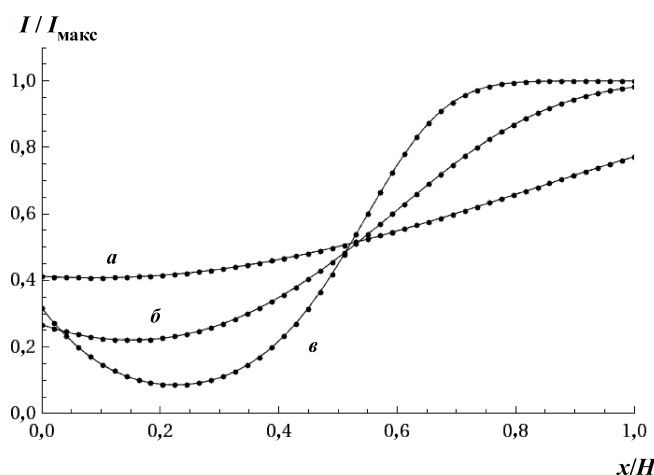


Рис. 2. Увеличение неравномерности распределения межфазного тока по высоте электрохимического реактора с ростом безразмерного параметра A : a – 5, $б$ – 25, $в$ – 100 ($J_t = 0,01$ А/см², $j_{\max} = 0,05$ А/см²)

Электропроводность 65%-го раствора HNO_3 $k_i \approx 0,5 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [9]. Коэффициент извилистости β можно принять равным 1,5 [10]. Средняя температура в реакторе $T = 320 \text{ К}$. Если подставить указанные числовые значения в формулу для A , то получим, что при высоте слоя суспензии графита $H = 2 \text{ см}$ величина $A = 85,8$. На рис. 2 представлено численное решение системы уравнений (1)–(5) для трех значений параметра A : 10, 25 и 100 (кривые *a*, *б* и *в* соответственно). Видно, что с увеличением A неравномерность распределения тока интеркалирования возрастает. В частности, значению параметра $A = 85,8$ (между кривыми *б* и *в*) соответствует неравномерное распределение плотности тока по высоте слоя суспензии графита, что согласуется с данными из работы [3]. Таким образом, неравномерность интеркалирования обусловлена значительным омическим сопротивлением электролита и высотой графитовой суспензии. В связи с этим актуальна проблема уменьшения неоднородности распределения межфазного тока в реакторе.

Способы уменьшения неоднородности интеркалирования

В химической технологии для уменьшения неоднородности конверсии обычно применяют каскад последовательно соединенных реакторов. В рассматриваемом нами случае возможны два варианта инженерного оформления процесса – непрерывный, когда используют последовательность реакторов, или периодическое прерывание процесса в реакторе с организацией перемешивания реагирующей массы и повторным проведением процесса. В силу простоты организации периодического перемешивания суспензии в единственном реакторе в сравнении с первым вариантом второй вариант инженерного оформления процесса является предпочтительным.

Встает вопрос о частоте перемешивания в отдельном реакторе для получения приемлемой неоднородности интеркалирования графитовой массы. Для ответа на поставленный вопрос рассмотрим следующую модельную задачу. После каждого перемешивания суспензии частица графита занимает случайное поло-

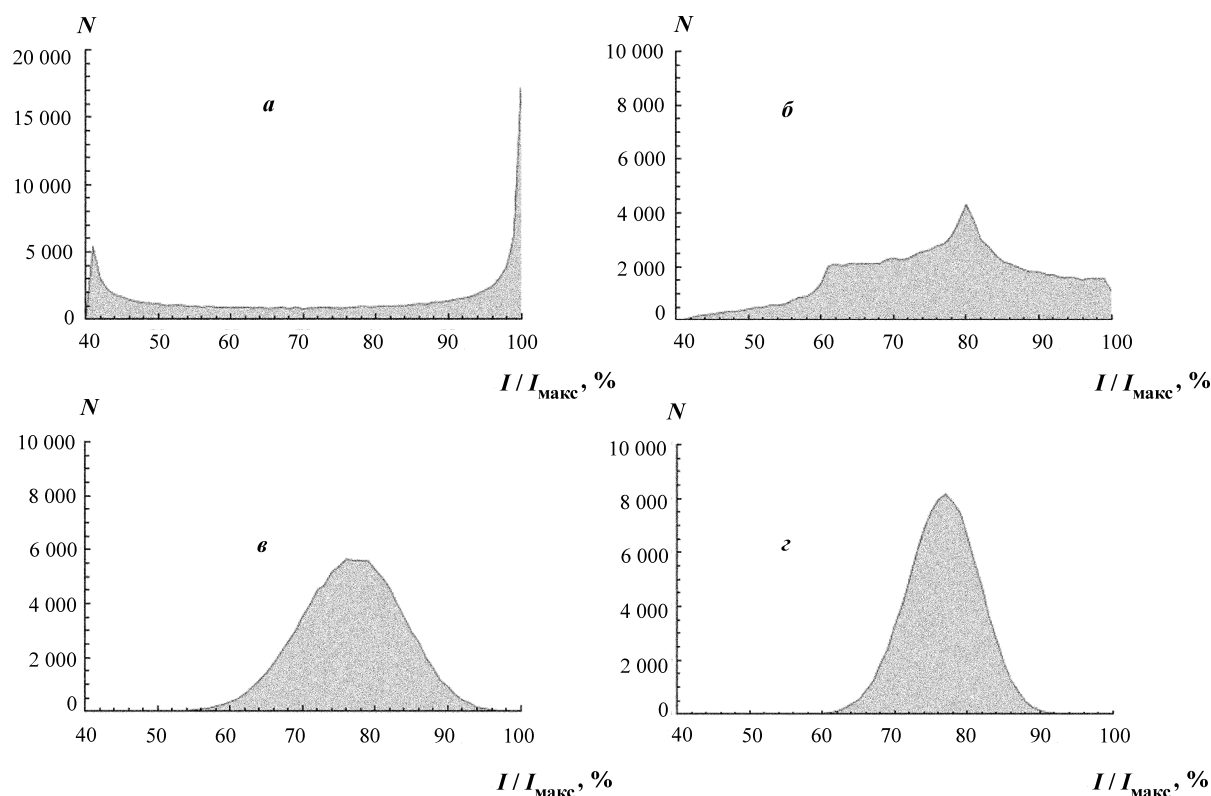


Рис. 3. Распределение графитовых частиц по количеству пропущенного через них электричества: *a* – без промежуточного перемешивания, *б* – три перемешивания, *в* – 10 перемешиваний, *г* – 20 перемешиваний. Дисперсии: 4,74; 1,58; 0,47; 0,23 соответственно. Высота слоя суспензии графита 2 см

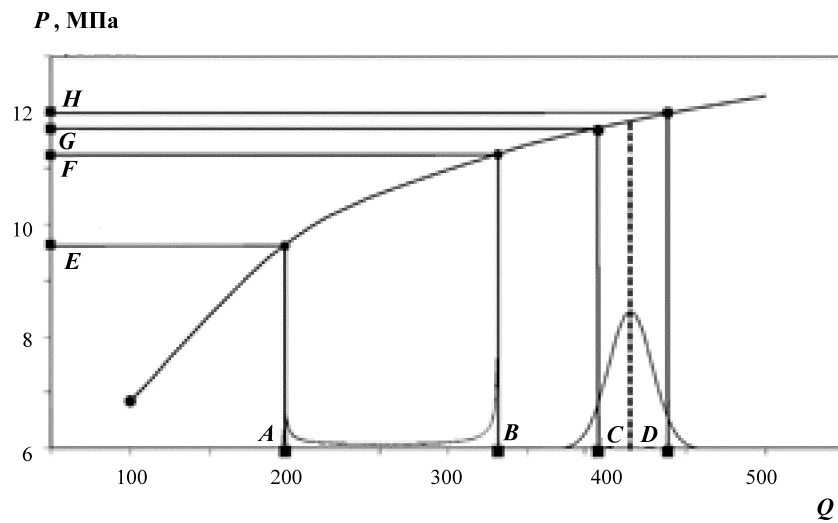


Рис. 4. Зависимость прочности P на разрыв элементов графитовой фольги от количества пропущенного электричества Q . Неоднородной суспензии (200JQJ330) соответствует низкая прочность фольги (значения P в интервале EF), а более однородной (410JQJ430) соответствует более высокая прочность (значения P в интервале GH)

жение по высоте слоя суспензии и попадает при этом в зоны с разной плотностью межфазного тока, описываемого системой уравнений (1)–(5). При заданной средней плотности межфазного тока формально задача сводится к случайному блужданию вдоль оси зарядов. Эта задача может быть исследована аналитически с помощью уравнения Фоккера–Планка или численно методом Монте–Карло. На рис. 3 приведены гистограммы распределения частиц графита по количеству пропущенного через них электричества, рассчитанные методом Монте–Карло. Как можно видеть, увеличение числа перемешиваний суспензии приводит к пропорциональному уменьшению дисперсии распределения массы графита по количеству пропущенного электричества.

Оценка прочности графитовой фольги

Имеются экспериментальные данные, описывающие зависимость прочности графитовой фольги на разрыв от насыпной плотности пенографита [3] и зависимость плотности пенографита от количества пропущенного электричества [3]. Из этих данных простой суперпозицией графиков нетрудно получить зависимость прочности на разрыв от количества пропущенного электричества (рис. 4). Как было показано выше, можно оценить неравномерность распределения количества электричества при заданном количестве перемешиваний и, следовательно, можно полу-

чить соответствующее ему распределение по прочности элементов графитовой фольги. Случаю отсутствия перемешиваний соответствуют более широкие области как по оси зарядов, так и по оси прочности, чем в случае с большим числом перемешиваний. Поскольку фактическая прочность фольги обусловлена элементами с наименьшей прочностью, то в первом случае суммарная прочность будет существенно ниже прочности, соответствующей среднему значению пропущенного электричества в условиях однородного распределения тока. Таким образом, с увеличением частоты перемешивания итоговая прочность будет приближаться к значению, соответствующему однородному интеркалированию, которое достигается в маломасштабных лабораторных установках.

Заключение

Показано, что уже при высоте слоя суспензии графита, встречающейся в лабораторных и опытно-промышленных установках, возможна значительная неравномерность распределения плотности межфазного тока по высоте, обусловленная большим омическим сопротивлением электролита. Эта неравномерность может быть уменьшена при использовании многоступенчатого процесса. Предложенная математическая модель может быть использована для прогнозирования характеристик конечного продукта, например прочности на разрыв графитовой фольги.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черныш И.Г. и др. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев, 1990. С. 165.
2. Авдеев В.В. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1996.
3. Яковлев А.В. Дис. ... докт. техн. наук. Саратов, 2006.
4. Anderson Axdal S.H., Chung D.D.L. // Carbon. 1987. **25**. N 3. P. 377.
5. Scharff P. et al. // Carbon. 1991. **29**. N 1. P. 31.
6. Герасимов Я.И. Курс физической химии. Т. 2. М., 1973. С. 576.
7. Jnioit A., Metrot A., Storck A. // Electrochem. Acta. 1982. **27**. N 9. P. 1247.
8. Лешин В.С. Дисс. ... канд. хим. наук. М., 2005.
9. Никольский Б.П. Химическое равновесие и кинетика. Т.3. М.;Л., 1965. С. 659.
10. Аэров М.Э., Тодес О.М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л., 1968. С. 206.

Поступила в редакцию 10.06.09.

MATHEMATICAL SIMULATION OF ANODIC INTERCALATION OF GRAPHITE IN DILUTE NITRIC ACID

K.B. Yemel'yanov, A.Ye. Bychkov, V.L. Zelenko, L.I. Heifets

(Division of Physical Chemistry)

A mathematical model of current density distribution in a porous graphite electrode (pressed graphite suspension) during anodic intercalation of the graphite was suggested. The anodic polarization is due to concentration nonequilibrium reflecting the features of the process proceeding in a dilute nitric acid. Computational solution of the boundary value problem showed that even at a small suspension layer height (2 cm) a significant non-uniformity of spatial current density distribution takes place, that conforms with the data provided in the literature. A method of reducing non-uniformity of intercalation current density by using multistep process and a method of non-uniformity estimation in this case were suggested. Results of the computation can be used for estimation of technical characteristics of the final product.

Key words: *anodic intercalation of graphite, graphite nitrate, mass transfer, mathematical model, nonuniformity of intercalation.*

Сведения об авторах: *Емельянов Константин Борисович* – аспирант кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ (kostya.emelyanov@gmail.com); *Бычков Андрей Евгеньевич* – студент-дипломник кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ; *Зеленко Владимир Лейбович* – доцент кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, канд. физ.-матем. наук; *Хейфец Людвиг Ишневич* – профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, докт. физ.-матем. наук (heifets@tech.chem.msu.ru).