

Grafito veltinio modifikavimas kobaltu

B. Macijauskienė, E. Griškonis, A. Jezerskaitė

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas egidijus.griskonis@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.60.2.1891>

Gauta 2012 m. gegužės 14 d.; priimta spaudai 2012 m. birželio 14 d.

Tirtas grafitizuoto poliakrilnitrilo pluošto veltinio, dar kitaip vadinamo tiesiog grafito veltiniu, paviršiaus modifikavimas kobaltu. Vilgumui padidinti prieš modifikavimą grafito veltinis buvo apdorojamas NaOH ir HCl tirpaluose. Kobaltas ant grafito veltinio gijų buvo nusodinamas cheminiu bei elektrocheminiu būdais. Kobaltu modifikuoto grafito veltinio gijų paviršiaus morfologijos bei struktūros pokyčiai buvo nustatyti taikant skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) bei rentgeno spindulių difrakcijos spektroskopijos (RDS) metodus. Grafito veltinio gijų paviršiaus elementinė sudėtis bei elementų koncentracijos nustatytos taikant rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopiją (EDS).

Įvadas

Žinoma, jog inertinių dujų aplinkoje termiškai apdorojant poliakrilnitrilą (PAN) 1300–1600 °C temperatūroje vyksta jo karbonizacija, pakėlus temperatūrą iki 2700–3000 °C įvyksta visiška karbonizuoto PAN grafitizacija. Pastarojo proceso metu iš PAN makromolekulių susidaro grafito struktūrą turintis anglies atomų skeletas. Tokiu būdu iš santykinai lengvo (mažo tankio) polimero žemesnėje temperatūroje yra gaunamas lengviems anglies kompozitams gaminti naudojamas pluoštas, o iš aukštesnėje temperatūroje grafitizuoto PAN, taikant specialią technologiją, gaminamas grafito veltinis (GV) (angl. *graphite felt*) [1]. GV būdingas didelis cheminis ir terminis atsparumas, jis yra labai lengvas (tankis $\sim 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), turi mažą savitąjį šiluminį laidį ($\sim 10^{-1} \text{--} 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, priklauso nuo matavimo temperatūros) bei didelį savitąjį paviršių ($\sim 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ arba $\sim 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) [2]. Tačiau viena svarbiausių GV savybių yra gana geras elektrinis laidumas. Skirtingomis matavimo kryptimis išmatuoti savitosios elektrinės varžos dydžiai kinta $10^{-1} \text{--} 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ ribose [2–4]. Be to, savitoji elektrinė varža labai priklauso nuo GV suspaudimo [5]. Dėl pastarosios savybės grafito veltinis yra naudojamas gaminti didelį savitąjį paviršiaus plotą turintiems pratekamiesiems elektrodams (3D dizaino elektrodų), kurie pritaikomi įvairiausiuose elektrocheminiuose procesuose: elektrocheminėje organinių junginių sintezėje [6, 7], šalinant teršalus iš nutekamųjų vandenų, vykdamas elektro-Fentono procesą [7–10], išskiriant sunkiuosius metalus [11], oksiduojant celiuliozės pulpos balinimo tirpale ištirpusį O_2 iki H_2O_2 [12] ir kt. Tiek neapdoroto, tiek įvairiais metodais modifikuoto GV pratekamieji elektrodai, dėl didelio savitojo paviršiaus, terminio, cheminio bei elektrocheminio stabilumo plačiame potencialų intervale efektyviai taikomi įvairaus tipo elektrocheminiuose elektros srovės šaltiniuose: kuro elementuose, akumuliatoriuose, pratekančiųjų elektrolitų elektrocheminiuose energijos kaupikliuose (PEEEK) (angl. *flow*

batteries) [3, 13–20]. Siekiant padidinti elektrodų elektrocheminį aktyvumą vanadžio PEEEK, buvo tirta terminio apdorojimo temperatūros ir trukmės [21] bei cheminio apdorojimo įvairių rūgščių tirpaluose [22] įtaka GV cheminių bei elektrocheminių savybių pokyčiams. Literatūroje nurodoma, kad geležies grupės metalai (Ni, Co) ar šiais metalais modifikuoti anglies kompozitų elektrodai [3, 15, 17, 23] pasižymi elektrokatalizinėmis savybėmis vykdamas sulfidų bei polisulfidų anijonų elektrocheminės oksidacijos–redukcijos grįžtamuosius procesus viename sulfido / polisulfido-bromo / bromido PEEEK puselemenčių.

Šio darbo tikslas – ištirti grafito veltinio cheminio ir elektrocheminio modifikavimo kobaltu galimybes bei nustatyti chemiškai ir elektrochemiškai modifikuoto GV gijų paviršiaus struktūrą, elementinę sudėtį ir morfologiją.

Metodika

Tyrimams naudoti iš $4,3 \pm 0,2 \text{ mm}$ storio GV lakšto (Wale Aparatus, JAV) iškirpti $30 \pm 1 \text{ mm}$ ilgio ir $10 \pm 1 \text{ mm}$ pločio bandiniai. Visi naudoti cheminiai reagentai (Reakhim, Aldrich-Sigma, Lachema) buvo analitiškai gryni. Tirpalams ruošti naudotas distiliuotas vanduo, kurio savitoji elektrinė varža ne mažesnė nei $6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$.

GV gijų paviršius prieš modifikavimą kobaltu buvo apdorojamas 1 mol/l NaOH ir 1 mol/l HCl tirpaluose (detaliau apie tai aprašyta skyriuje „Rezultatai ir jų aptarimas“). Šarmo ir rūgšties tirpaluose kobaltu apdorotas GV buvo modifikuojamas elektrocheminiu ir cheminiu būdu.

Elektrochemiškai kobaltu GV buvo modifikuojamas intensyviai maišomame $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros paprasčiausiame vandeniniame elektrolite [24], turinčiame $0,2 \text{ mol/dm}^3 \text{ CoSO}_4$ ir $0,65 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ (pH $\sim 3,5$). Boro rūgštis šiame elektrolite buvo buferiniu agentu. Šiame elektrolite elektrochemiškai kobaltu modifikuojamas GV bandinys buvo poliarizuotas katodiškai, o $1,5 \text{ cm}^2$ paviršiaus plotą turintis gryno Co strypelis – anodiškai (kaip tirpusis anodas). Galvanostatiniam Co nusodinimo režimui palaikyti buvo naudotas galvanostatas-potencio-

stas *BioLogic SAS SP-150* (Prancūzija). Elektrocheminio modifikavimo kobaltu procesas truko 30 min leidžiant 15 mA stiprio katodinę srovę.

Kadangi cheminis kobalto nusodinimas gali vykti tik ant reikiamas katalitines savybes turinčio paviršiaus, todėl prieš cheminį modifikavimą GV gijų paviršius buvo jautrinamas (sensibilizuojamas) ir aktyvuojamas [25]. GV bandinys jautrinamas panardinant jį 2–3 min į intensyviai maišomą 40 g/dm³ koncentracijos SnCl₂ vandeninį tirpalą (20 ± 1 °C), parūgštiną koncentruota HCl (40 cm³/dm³). Alavo chlorido tirpale jautrintas GV bandinys praplaunamas distiliuotu vandeniu ir aktyvuojamas panardinant jį 1–2 min į intensyviai maišomą 1 g/dm³ koncentracijos PdCl₂ vandeninį tirpalą (20 ± 1 °C), parūgštiną 35 % koncentracijos HCl tirpalu (1 cm³/dm³). Po aktyvavimo GV bandinys praplaunamas distiliuotu vandeniu ir panardinamas 30 min į kobalto cheminio nusodinimo vandeninį tirpalą (20 ± 1 °C), kurio sudėtis tokia [25]: 50 g/dm³ CoSO₄·7H₂O; 6 g/dm³ NiSO₄·6H₂O; 70 g/dm³ Na₄P₂O₇·10H₂O; 26 g/dm³ NaH₂PO₄·H₂O; 15 cm³/dm³ NH₃·H₂O (25 %). Pastarojo proceso metu tirpalas su chemiškai kobaltuojamu GV bandiniu buvo periodiškai (apytiksliai kas 3 min) intensyviai supurtomas.

Po cheminio ir elektrocheminio modifikavimo GV bandiniai buvo praplaunami 50–100 cm³ distiliuoto vandens (3 kartus) ir apie 1 h džiovinami iki 60 ± 2 °C temperatūros įkaitintoje elektrinėje džiovinimo spintoje.

Neapdoroto, šarmo ir rūgšties tirpalais apdoroto bei chemiškai ir elektrochemiškai kobaltu modifikuoto GV gijų paviršiaus morfologija tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) *FEI Quanta 200 FEG*. Panaudojant su šiuo mikroskopu sujungtą rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrą (EDS) *Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX* (detektorius Bruker XFlash® 4030) buvo nustatyta nemodifikuoto ir modifikuoto GV bandinių gijų paviršiaus elementinė sudėtis. GV gijų paviršiaus struktūriniais pokyčiais nustatyti buvo taikyta rentgeno spindulių difrakcijos spektroskopija

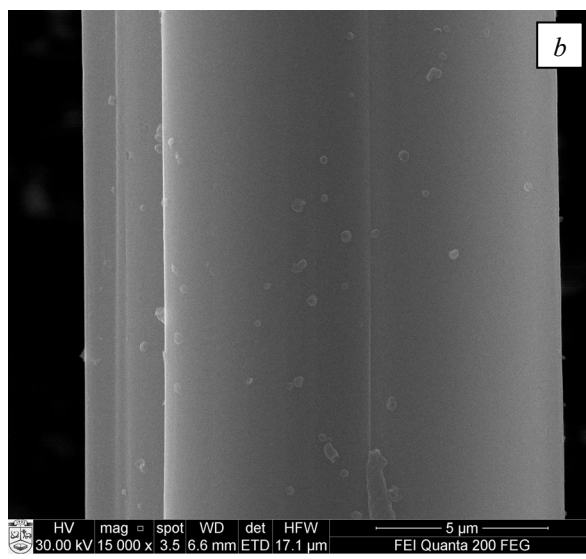
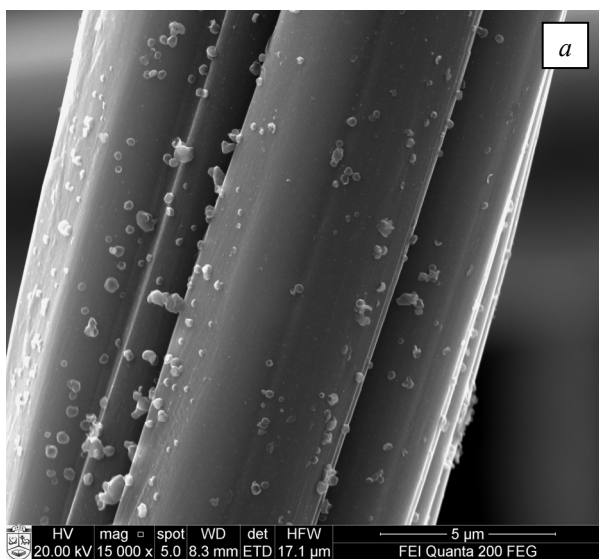
(RDS) panaudojant rentgeno spindulių difraktometrą *DRON-6*. Naudota spinduliuotė – CuKα, filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė – 0,5 s/žingsniui, anodinė įtampa $U_a = 30$ kV, srovės stipris $I = 20$ mA.

Rezultatai ir jų aptarimas

GV PARUOŠIMAS PRIEŠ MODIFIKAVIMĄ KOBALTU. Tyrimų metu buvo pastebėta, jog GV blogai drėkina vanduo ir vandeniniai tirpalai. Literatūroje [3, 17] nurodoma, kad GV hidrofiliškumui padidinti jis nuo 40 min iki 1 h virinamas NaOH vandeniniame tirpale. Tuo tarpu apdorojant GV karštomis arba verdančiomis oksiduojančiomis deguoninėmis rūgštimis (HNO₃ arba H₂SO₄ bei jų mišiniu) GV gijų paviršiuje labai padidėja C–O ir C=O funkcinų grupių koncentracija [22]. Todėl, norint tik padidinti tyrimams naudoto GV hidrofiliškumą ir išvengti deguonies turinčių funkcinų grupių koncentracijos padidėjimo jo gijų paviršiuje, pasirinktos tokios paviršiaus paruošimo prieš modifikavimą kobaltu operacijos:

- 1) GV mirkymas intensyviai maišomame distiliuotame vandenyje (iki 15 min);
- 2) GV virinimas 1 mol/dm³ koncentracijos NaOH tirpale (1 h);
- 3) GV praplovimas distiliuotu vandeniu (2–3 kartai po 50–100 cm³);
- 4) GV virinimas 1 mol/dm³ koncentracijos HCl tirpale (1 h);
- 5) GV praplovimas distiliuotu vandeniu (3–5 kartai po 50–100 cm³).

Šių operacijų metu GV gijų paviršius tampa ne tik hidrofiliškas, bet ir švaresnis, nes nuo GV gijų paviršiaus pašalinama dauguma gamybos metu susidariusios mikrometrinių matmenų grafito dulkių bei atplaišų. Šiuos GV gijų paviršiaus pokyčius po minėtų paruošimo operacijų iliustruoja SEM atvaizdai (1 pav.).



1 pav. Neapdoroto (a) ir išvirinto 1 mol/dm³ NaOH ir 1 mol/dm³ HCl tirpaluose bei praplauto distiliuotu vandeniu (b) GV gijų SEM atvaizdai

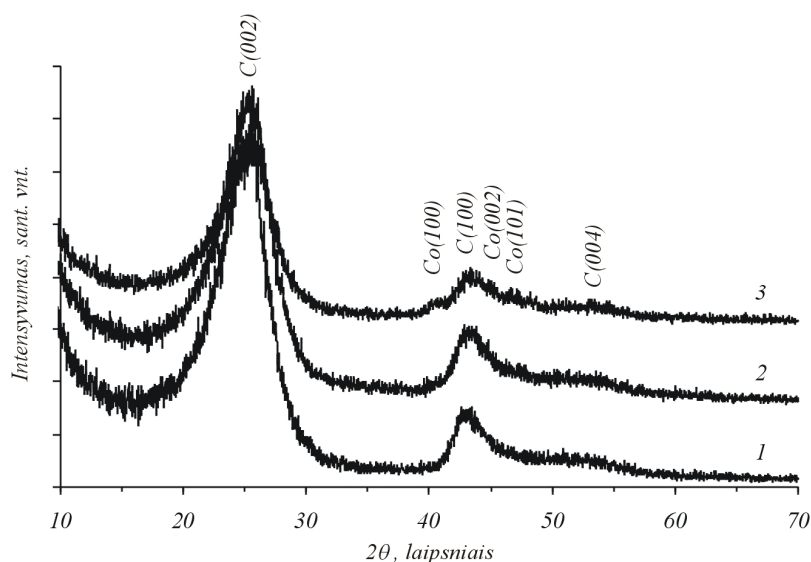
ELEKTROCHEMINIS IR CHEMINIS GV MODIFIKAVIMAS KOBALTU. Elektrochemiškai modifikuojant GV gijų paviršių kobaltu, katodiškai nusodinto metalo masės svėrimo būdu, t. y. gravimetriškai, nustatyti nepavyko dėl keleto priežasčių:

- 1) tiek GV bandinių paruošimo, tiek jų elektrocheminio modifikavimo metu intensyviai maišomuose tirpaluose nuo GV bandinių briaunų ir paviršiaus atsiskiria silpniausiai sukibusios GV gijos bei bandinio iškarpimo metu pažeistos jų dalys;
- 2) nurodytomis galvanostatinėmis sąlygomis teoriškai pagal Faradėjaus dėsnį apskaičiuota elektrochemiškai GV gijų paviršiuje nusodinto Co masė yra labai maža ir siekia tik apie $8,2 \cdot 10^{-3}$ g (kai Co srovinė išeiga 100 %).

Svėrimo paklaidų ribose ($\pm 0,001$ g) kintantis masės padidėjimas arba netgi ženklesnis masės sumažėjimas buvo stebimas ir po GV bandinių cheminio modifikavimo kobaltu. Manoma, kad tai susiję su panašiomis, anksčiau

minėtomis priežastimis, kai GV bandinių masės nuostolių vertės artimos arba didesnės už chemiškai nusodinto Co masę.

Daug detaliau GV gijų paviršiaus struktūrinius, morfologinius bei elementinės sudėties pokyčius po elektrocheminio ir cheminio modifikavimo kobaltu leido įvertinti RDS, SEM ir EDS analizės. Rentgeno spindulių difraktogramose, greta amorfinei angliai būdingų smailių C(100) ir C(004) (esant atitinkamiems $42,5$ ir $54,8^\circ$ difrakcijos kampams) [26], yra stebimos gerokai mažesnio intensyvumo glaudžiai supakuotos heksagoninės struktūros kobalto gardelės būdingosios smailės Co(100), Co(002) ir Co(101) (esant atitinkamiems $40,7$, $45,0$ ir $47,3^\circ$ difrakcijos kampams) [27] (2 pav.). Co priskirtinų smailių didesnis intensyvumas stebimas chemiškai modifikuoto kobaltu GV rentgeno spindulių difraktogramose. Tai sietina su beveik 10 kartų didesne kobalto koncentracija chemiškai modifikuoto GV gijų paviršiuje nei elektrochemiškai modifikuoto GV gijų paviršiuje (lent.).

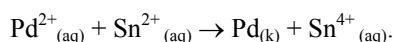


2 pav. Neapdoroto (1), elektrochemiškai (2) ir chemiškai (3) modifikuoto kobaltu GV rentgeno spindulių difraktogramos

Lentelė. Neapdoroto (GV), elektrochemiškai (GV-Co(elektrochem.)) ir chemiškai (GV-Co(chem.)) modifikuoto kobaltu GV gijų elementinė sudėtis (atom. %), nustatyta EDS metodu

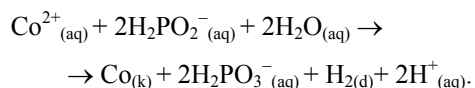
Elementas	GV	GV-Co(elektrochem.)	GV-Co(chem.)
C	72,45 $\pm$ 3,98	42,72 $\pm$ 10,99	26,18 $\pm$ 7,11
O	27,55 $\pm$ 9,05	56,94 $\pm$ 21,55	69,78 $\pm$ 27,62
Co	–	0,34 $\pm$ 0,06	3,37 $\pm$ 0,33
Pd	–	–	0,32 $\pm$ 0,09
P	–	–	0,35 $\pm$ 0,05

EDS analizės metu taip pat nustatyta, kad chemiškai modifikuoto GV gijų paviršiuje yra fosforo bei paladžio (lent.). Elementinis paladis GV gijų paviršiuje buvo adsorbuotas aktyvacijos proceso metu įvykus Pd^{2+} jonų redukcijai veikiant Sn^{2+} jonams pagal tokią oksidacijos–redukcijos reakcijos lygtį [28]:

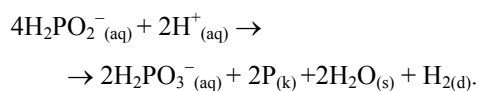


Aptiktas fosforas chemiškai modifikuoto kobaltu GV gijų paviršiuje gali būti adsorbuotuose pirofosfato $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ir fosfinato H_2PO_2^- jonuose bei įsiterpęs į Co elementiniame pavidale. Pd katalizuoja cheminę Co^{2+}

jonų redukcija, veikiant fosfinato H_2PO_2^- jonams, vyksta pagal tokią oksidacijos–redukcijos reakcijos lygtį [28]:



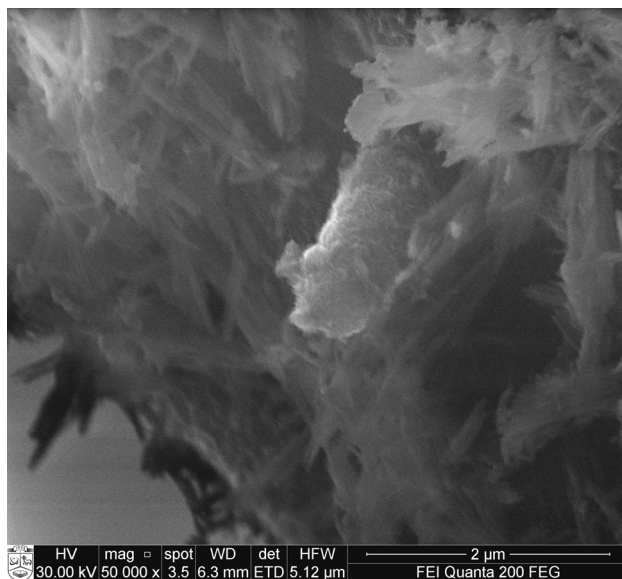
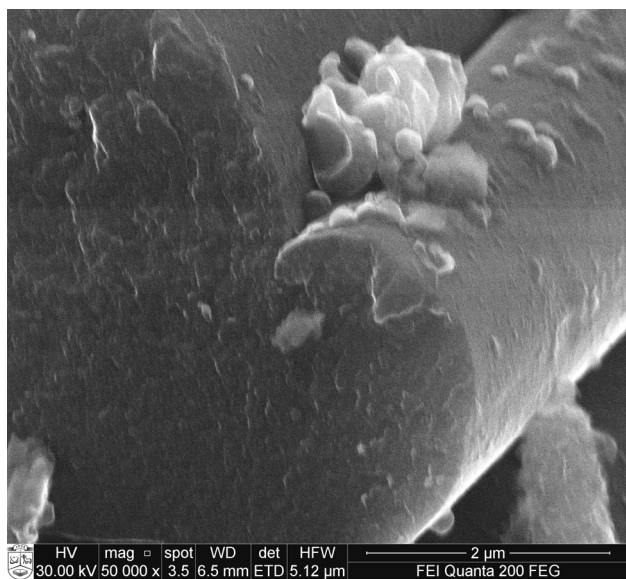
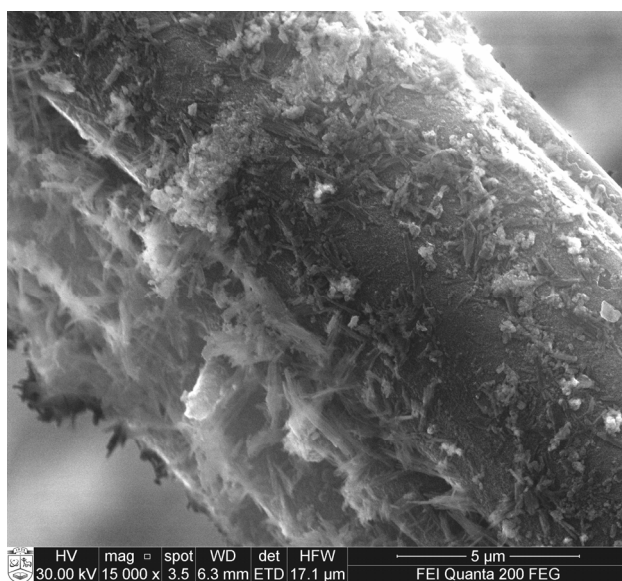
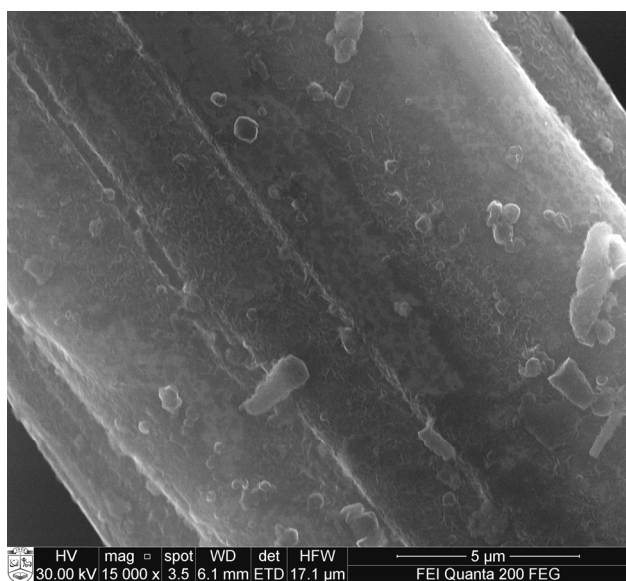
Susidariusio elementinio Co paviršiuje taip pat vyksta dalies fosfinato H_2PO_2^- jonų disproporcionavimo reakcija, kurios metu išsiskiriantis elementinis P įsiterpia į Co ir sudaro Co-P lydinį [28]:



Tiek neapdoroto, tiek elektrochemiškai ir chemiškai

modifikuoto kobaltu GV gijų paviršiuje aptinkama gana didelė deguonies koncentracija (lent.). Tai sietina su tuo, kad net neapdoroto GV gijų paviršius yra oksiduotas arba jo paviršiuje yra chemisorbuoto deguonies, o modifikuoto GV paviršiuje dar gali būti adsorbuotų deguonies turinčių anijonų. Be to, nusodinto Co paviršius taip pat natūraliai pasidengia oksidų plėvele dėl jo oksidacijos oro deguonimi.

SEM analizė parodė (3 pav.), kad elektrochemiškai modifikuoto GV gijų paviršiuje kobaltas yra nusėdęs tolygia danga, kurios paviršiuje stebimi smulkių žvynelių pavidalo bei stambesni sferiniai kristalitai. Tuo tarpu chemiškai modifikuoto GV gijų paviršių taip pat dengia pakankamai tolygi Co danga, tačiau ant jos stebimi susiformavę stambesni adatų pavidalo kristalitai ir jų sankaupos.



3 pav. Elektrochemiškai (kairėje) ir chemiškai (dešinėje) kobaltu modifikuoto GV gijų SEM atvaizdai

Eksperimentų metu taip pat nustatyta, kad tiek elektrochemiškai, tiek chemiškai kobaltu modifikuotus GV bandinius veikia nuolatinis magnetas. Kadangi žinoma, jog kobaltui būdingos feromagnetinės savybės [29], tai gali būti vienas paprasčiausių būdų, leidžiančių preliminariai įvertinti, ar GV gijų paviršiuje yra nusodinto Co.

Išvados

1. Skenuojančios elektroninės mikroskopijos metodu nustatyta, kad prieš elektrocheminį ir cheminį modifikavimą kobaltu grafito veltinį apdorojus NaOH ir HCl tirpaluose, pagerėja jo gijų paviršiaus kokybė bei vilgumas.
2. Elektrochemiškai modifikuoto grafito veltinio gijų paviršiuje nusodinto Co atominė koncentracija siekia apie 0,3 %, o chemiškai modifikuoto – beveik 10 kartų didesnė, t. y. apie 3,4 %. Pastebėta, jog tokios kobalto koncentracijos pakanka, kad modifikuotas grafito veltinis sąveikautų su nuolatiniu magnetu.
3. Elektrochemiškai modifikuoto grafito veltinio gijų paviršiuje kobaltas nusėda tolygia danga, sudaryta iš smulkių žvynelių pavidalo bei stambesnių sferinių kristalitų. Chemiškai modifikuoto grafito veltinio gijas dengia stambūs, netvarkingai orientuoti adatų pavidalo kobalto kristalitai ir jų sancaupos.

Literatūra

1. **Rahaman M. S. A., Ismail A. F., Mustafa A.** // Polymer Degradation and Stability. 2007. Vol. 92. P. 1421–1432. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
2. **González-García J., Bonete P., Expósito E., Montiel V., Aldaz A., Torregrosa-Maciá R.** // Journal of Materials Chemistry. 1999. Vol. 9. P. 419–426. <http://dx.doi.org/10.1039/a805823g>
3. **Zhao P., Zhang H., Zhou H., Yi B.** // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 51. P. 1091–1098. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.008>
4. **Coeuret F., Oliveira Vilar E., Bezerra Cavalcant E.** // Journal of Applied Electrochemistry. 2002. Vol. 32. P. 1175–1182. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1021236210511>
5. **Coeuret F.** // Industrial Electrolysis and Electrochemical Engineering. 2003. 203 Meeting-Paris, France, April 27–May 2.
6. **Belgsir E. M., Schäfer H. J.** // Chem. Commun. 1999. Issue 5. P. 435–436. <http://dx.doi.org/10.1039/a809789e>
7. **Wang Z. X., Li G., Yang F., Chen Y. L., Gao P.** // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 86. P. 1807–1813. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.021>
8. **Lei H., Li H., Li Zhong, Li Zhaoxu, Chen K., Zhang X., Wang H.** // Process Safety and Environmental Protection. 2010. Vol. 88. P. 431–438. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2010.06.005>
9. **Panizza M., Oturan M. A.** // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. P. 7084–7087. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.05.105>
10. **Xu N., Zhou S., Yuan Y., Qin H., Zheng Y., Shu C.** // Bioresource Technology. 2011. Vol. 102. P. 7777–7783. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.030>
11. **Bertazzoli R., Widner R. C., Lanza M. R. V., Di Iglia R. A., Sousa M. F. B.** // J. Braz. Chem. Soc. 1997. Vol. 8, N 5. P. 487–493. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50531997000500009>
12. **Oloman C.** // The Electrochem. Consultancy, Alresford Press Ltd, Alresford, Hants, England. 1996.
13. **Li X. G., Huang K. L., Tan N., Liu S. Q., Li L. Q.** // Journal of Inorganic Materials. 2006. Vol. 21, N 5. P. 1114–1120.
14. **Picot M., Lapinsonniere L., Rothballer M., Barriere F.** // Biosensors and Bioelectronics. 2011. Vol. 28. P. 181–188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2011.07.017>
15. **Ge S. H., Yi B. L., Zhong H. M.** // Journal of Applied Electrochemistry. 2004. Vol. 34. P. 181–185. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JACH.0000009936.82613.ad>
16. **Kim H. S.** // Bull. Korean Chem. Soc. 2011. Vol. 32, N 2. P. 571–575. <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2011.32.2.571>
17. **Zhou H., Zhang H., Zhao P., Yi B.** // Electrochimica Acta. 2006. Vol. 51. P. 6304–6312. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.106>
18. **Wang W. H., Wang X. D.** // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52. P. 6755–6762. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.121>
19. **Gonzalez Z., Sanchez A., Blanco C., Granda M., Menéndez R., Santamaria R.** // Electrochemistry Communications. 2011. Vol. 13. P. 1379–1382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.017>
20. **Yue L., Li W., Sun F., Zhao L., Xing L.** // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 3079–3090. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.044>
21. **Sun B., Skyllas-Kazacos M.** // Electrochimica Acta 1992. Vol. 37, N 7. P. 1253–1260. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85064-R](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(92)85064-R)
22. **Sun B., Skyllas-Kazacos M.** // Electrochimica Acta. 1992. Vol. 37, N 13. P. 2459–2465. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87084-D](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(92)87084-D)
23. Patent N 0112447, USA. 2005.
24. **Беленький М. А., Галль И. Е. и др.** Гальванотехника. Справочник. Москва: Металлургия, 1987.
25. Patent N 3745039, USA. 1971.
26. **Bunsell R., Renard J.** Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials. Series in Materials Science and Engineering, Institute of Physics Publishing, 2005. <http://dx.doi.org/10.1201/9781420056969>
27. **Bulavchenko O. A., Cherepanova S. V., Tsybulya S. V.** // Z. Kristallogr. Suppl. 2009. Vol. 30. P. 329–334. <http://dx.doi.org/10.1524/zksu.2009.0048>
28. **Гриликес С. Я., Тихонов К. И.** Электролитические и химические покрытия. Ленинград: Химия, 1990.
29. **Hawkins, M.** // Applied Earth Science: Transactions of the Institution of Mining & Metallurgy, Section B. 2001. Vol. 110, N 2. P. 66–71.

B. Macijauskienė, E. Griškonis, A. Jezerskaitė

THE MODIFICATION OF GRAPHITE FELT WITH COBALT

Summary

The feasibility of electrochemical modification of graphite felt fiber surface with cobalt was investigated under galvanostatic conditions in a simple cobalt electrodeposition bath

containing Co^{2+} ions and boric acid as a buffering agent. Electroless cobalt deposition on the sensitized (with Sn^{2+} ions) and activated (with Pd) surface of a graphite felt fibre was carried out in a pyrophosphate bath containing hypophosphite as a reducing agent. The composition and structure of electrodeposited and electroless cobalt on the surface of modified graphite felt were confirmed by the EDS and XRD analysis. The atomic concentration of Co on the surface of graphite felt fibres electrochemically and chemically modified with cobalt was about 0.3% and 3.4%, respectively. Such concentration of Co is sufficient for the modified graphite felt to interact with a

permanent magnet. The morphology of electrodeposited and electroless cobalt on the graphite felt fiber surface was demonstrated by SEM analysis. The nanometric surface elements (globular, flake-like, and needle-like crystallites) of cobalt were observed on the surface of modified graphite felt fibres. It should be noted that a proper pretreatment in NaOH and HCl solutions increases the quality and wettability of graphite felt fibre surface, and it is a necessary operation before an electrochemical and chemical modification of graphite felt with cobalt.