ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 68. С. 161–169
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 68. P. 161–169

УДК 544.72

МОДИФІКАЦІЯ ГРАФІТОВОЇ ПОВЕРХНІ ВІДНОВЛЕННЯМ ДІАЗОСОЛІ ТА ЇЇ ВЛИВ НА ЗМОЧУВАНІСТЬ

Я. Ковалишин*, В. Ловчицька

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
**e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Наведено результати дослідження впливу концентрацій аніліну та соляної кислоти на змочування графітової поверхні марки МПГ-7. Визначено поверхневі натяги і крайові кути змочування водних розчинів за допомогою сталагмометричного методу та методу лежачої краплі. Показано, що збільшення концентрацій аніліну та кислоти сприяє зменшенню поверхневого натягу і покращує змочуваність графіту. З'ясовано, що надлишок кислоти запобігає гідролізу солі аніліну, забезпечуючи вищий вміст іонів $C_6H_5NH_3^+$, які позитивно впливають на адгезію розчину до поверхні. Отримані результати можуть бути корисними під час модифікації вуглецевих матеріалів для створення електропровідних композитів.

Ключові слова: графіт, поверхневий натяг, крайовий кут змочування, анілін, адгезія.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6801.161

1. Вступ

Графіт належить до найбільш універсальних форм вуглецю та вирізняється низкою цінних властивостей, зокрема високою електропровідністю, здатністю формування різноманітних структур. Завдяки цим якостям графіт широко застосовують в таких сферах, як електроніка, енергетика, каталіз та виробництво електропровідних гібридних композитів. [1, 2] Вони мають високу електричну, теплову, оптичну й електрохімічну стабільність [3], у сучасних дослідженнях графіт активно вивчають як базовий матеріал для створення наноструктурованих електродів і суперконденсаторів. [4, 5].

Важливою умовою під час виробництва композитних матеріалів на основі графіту та електропровідних матеріалів є забезпечення надійного контакту та доброї взаємодії між компонентами. Дослідження шляхів фізичної та хімічної модифікації графітової поверхні з метою поліпшення змочуваності її розчинами солей аніліну є важливим кроком у вирішенні цього завдання. Модифікація поверхні вуглецевих матеріалів, зокрема шляхом відновлення солей арендіазонію, покращує властивості їх композитів з електропровідними полімерами [6] та відкриває перспективи для створення гібридних вуглецево-полімерних структур нового покоління [7]. Відновлення іонів арендіазонію супроводжується утворенням фенільних радикалів, які хімічно приєднуються до поверхні графіту. У цьому випадку привиті фенільні групи будуть орієнтовані під певним кутом до поверхні, що сприяє адсорбції,

© Ковалишин Я., Ловчицька В., 2026

зокрема аніліну. Під час полімеризації аніліну для створення кислотного середовища та допування поліаніліну зазвичай використовують соляну або сірчану кислоту [8–10].

Графіт МПГ-7 належить до класу конструкційних високощільних дрібнозернистих графітів, призначених для високих механічних навантажень в умовах високих температур і агресивних середовищ. Виготовляють за допомогою холодного пресування. Має високу щільність (>1,8 г/см^3) та низьку відкриту пористість (<10−12 %). Малий розмір зерна (не більш ніж 25 мкм) дає змогу виготовляти з цього матеріалу вироби з тонкими ребрами, виступами і складними тонкостінними деталями [11].

2. Матеріали та методика експерименту

Для приготування розчинів використовували анілін (х.ч.), соляну кислоту (х.ч.), дистильовану воду. Готували вихідні розчини аніліну різних концентрацій у 3,0, 2,0, 1,0 та 0,5 н HCl. Густини досліджуваних розчинів визначали пікнометричним методом, а їх поверхневий натяг − сталагмометричним методом.

Визначали крайовий кут змочування твердої поверхні графіту розчинами аніліну в соляній кислоті. У дослідженнях використовували метод лежачої краплі. На попередньо відшліфовану та очищену поверхню графіту наносили краплину розчину об’ємом 10 мкл. Проводили п’ять паралельних вимірювань, поміщаючи краплини розчину на різні ділянки поверхні. Результати паралельних вимірів усереднювали. Проєкцію краплин на підкладці фотографують. Висоту та ширину краплі визначають безпосередньо за фотознімком (рис. 1).

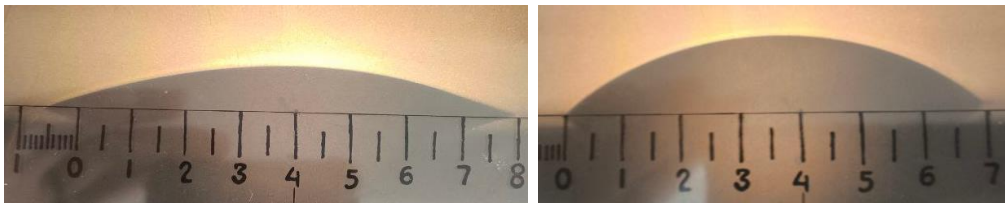


Рис. 1. До визначення крайового кута змочування розчинами солей аніліну графіту марки МПГ-7
Fig. 1. Determination of the contact angle of wetting with MPG-7 graphite solutions

Значення косинуса крайового кута змочування обчислюють за формулою:

$$\cos\theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2},$$

де d – ширина основи краплі; h – висота краплі.

Виконали синтез 4-ацетамінофенілдіазоній тетрафторборату, провели модифікацію поверхні графіту шляхом занурення у 50 мл водного розчину, в якому відбувалось відновлення 3,25 г діазонієвої солі 1,5 г гіпофосфіту натрію. Для очищення поверхні від побічних продуктів реакції її багатократно промивали почергово етилацетатом та ацетонітрилом. Модифікований ацетамінофенільними групами графіт кип’ятили 30 хв в 10 % розчині соляної кислоти з метою гідролізу ацетамінофенільних замісників до амінофенільних.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Результати попередніх досліджень залежності поверхневих натягів розчинів від концентрації аніліну (змінювалась в межах від 0,00 до 2,00 н) та соляної кислоти (від 0,00 до 3,00 н) наведено у праці [12].

Немодифікований графіт МПГ-7 водою змочується погано, про що свідчить низьке значення cos θ=0,32. Результати досліджень змочування поверхні немодифікованого графіту МПГ-7 розчинами аніліну та соляної кислоти у воді зображено на рис. 2. Значення косинуса крайових кутів змочування немодифікованої поверхні графіту розчинами соляної кислоти та аніліну в середньому є високими і різко зростають за збільшення вмісту аніліну та HCl. Найбільші значення cos θ спостерігаються для області високих концентрацій кислоти та аніліну. Найвищі значення і, відповідно, найкраще змочування поверхні спостерігається в області концентрацій соляної кислоти 2,00−3,00 н та аніліну 1,00–0,50 н. Невеликий максимум cos θ спостерігається для розчинів з концентрацією кислоти 0,50 н та концентрацією аніліну 0,10−0,30 н.

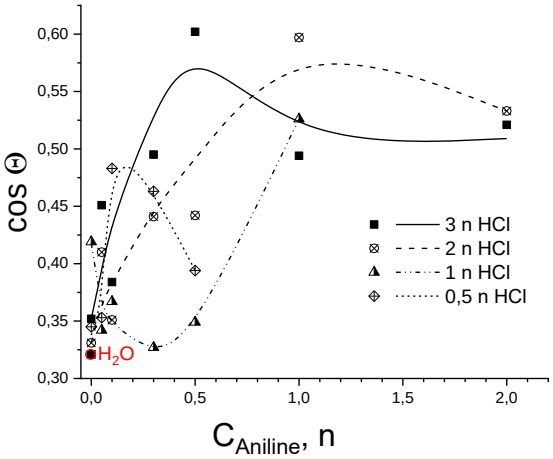


Рис. 2. Залежність косинусів крайових кутів змочування немодифікованої поверхні графіту МПГ-7 від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді
Fig. 2. Dependence of the cosines of the contact angles of the unmodified MPG-7 graphite surface on the concentrations of aniline and hydrochloric acid in water

Отримані результати корелюють з розрахованими значеннями робіт адгезії та когезії (табл. 1). Найбільші значення робіт адгезії спостерігаються для 0,5 н розчину аніліну в 3,0 н соляній кислоті.

Отже, у випадку розчинів аніліну за достатнього надлишку соляної кислоти простежується зменшення поверхневого натягу, порівняно з чистою водою, та покращення змочування поверхні графіту, що підтверджує тенденції, описані у сучасних працях із поверхневої модифікації графенових та графітових матеріалів [13].

Таблиця 1

Залежність значень роботи адгезії та когезії від концентрацій аніліну та соляної кислоти у водних розчинах під час змочування немодифікованої поверхні графіту МПГ-7

Table 1

Dependence of adhesion and cohesion work values on the concentrations of aniline and hydrochloric acid in aqueous solutions during the wetting of the unmodified MPG-7 graphite surface

Концентрація HCl, н	Концентрація аніліну, н	$W_{адгезії,\ Дж/м^2}$	$W_{когезії,\ Дж/м^2}$
3,0	2,0	0,084	0,111
3,0	1,0	0,087	0,116
3,0	0,5	0,109	0,136
3,0	0,3	0,101	0,135
3,0	0,1	0,094	0,136
3,0	0,05	0,102	0,140
3,0	0,0	0,093	0,138
2,0	2,0	0,097	0,126
2,0	1,0	0,104	0,130
2,0	0,5	0,092	0,127
2,0	0,3	0,093	0,190
2,0	0,1	0,087	0,129
2,0	0,05	0,091	0,129
2,0	0,00	0,092	0,138
1,0	1,0	0,098	0,128
1,0	0,5	0,092	0,136
1,0	0,3	0,093	0,140
1,0	0,1	0,099	0,145
1,0	0,05	0,100	0,149
1,0	0,00	0,099	0,140
0,5	0,5	0,095	0,136
0,5	0,3	0,099	0,136
0,5	0,1	0,100	0,135
0,5	0,05	0,092	0,136
0,5	0,00	0,095	0,142

Варто зазначити, що навіть за відсутності аніліну наявність кислоти в розчині приводить до незначного покращення змочуваності поверхні. Пояснити цей факт можна інтеркаляцією хлорид-іонів у поверхневі шари графіту. Відомо, що аніони, зокрема Cl^-, здатні проникати в міжшаровий простір графіту, змінюючи його поверхневу енергію та крайовий кут змочування. Така аніонна інтеркаляція супроводжується перебудовою електронної структури графітової поверхні та появою полярних центрів, що сприяє притягуванню молекул води [14]. Найбільшою мірою цей ефект проявляється в 1 н HCl. Подальше збільшення концентрації кислоти призводить до погіршення змочуваності. Очевидно, у цьому випадку домінують поверхнево-інактивні властивості розчинів соляної кислоти, зумовлені їх великим поверхневим натягом.

Під час додавання аніліну спостерігається зростання cos θ, що свідчить про покращення змочування. Цей факт пояснюють з одного боку, поверхнево-активними властивостями розчинів солянокислого аніліну, тобто їх низьким поверхневим натягом. З іншого боку, на поверхні графіту відбуватиметься адсорбція катіона феніламонію. Наслідком буде поява електричних зарядів на поверхні, що теж сприятиме міжфазній взаємодії між твердою та рідкою фазами.

Модифікація поверхні графіту суттєво покращила її змочування. На рис. 3. зображено залежності cos θ від концентрації аніліну в розчині за різних концентрацій соляної кислоти. Так, навіть у випадку чистої води середнє значення cos θ = 0,70. Розчини, які містять лише соляну кислоту, характеризуються ще більшими значеннями cos θ, тобто змочують поверхню краще порівняно з водою, і набагато краще порівняно з немодифікованим графітом. Отримані результати можна пояснити наявністю на поверхні прищеплених амінофенільних груп. Наявність аміногрупи сприятиме виникненню зв'язків з молекулами води. У випадку розчинів, що містять соляну кислоту, відбуватиметься протонування поверхневих аміногруп, що супроводжується набуттям ними позитивного електричного заряду. Зі збільшенням концентрації кислоти зростає частка протонованих груп, що пояснює збільшення cos θ. Наявність електричних зарядів на графітовій поверхні ще більшою мірою покращить взаємодію з водними розчинами. Утворення заряду на поверхні графіту полегшує інтеркаляцію аніонів Cl^- у міжшаровий простір кристалічної гратки. Лише у випадку 3 н HCl проявляються її поверхнево-інактивні властивості, про що свідчить незначне погіршення змочуваності поверхні порівняно з 2 н її розчином.

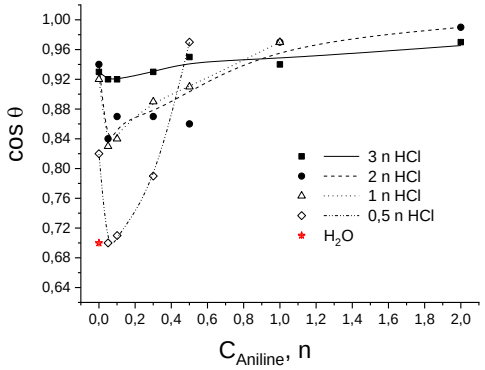


Рис. 3. Залежність косинуса крайового кута змочування від концентрацій аніліну та соляної кислоти у воді поверхні графіту МПГ-7, модифікованого у водному розчині
Fig. 3. Dependence of the cosine of the contact angle on the concentrations of aniline and hydrochloric acid in water for the MPG-7, graphite surface modified in an aqueous solution

Додавання до розчину аніліну концентрацією 0,1–0,2 н призводить до зменшення cos θ, причому це зменшення є найрізкішим для розчинів на основі 0,5 н HCl. Для 0,1 н аніліну в 0,5 н HCl значення кута змочування є практично таким самим як і для чистої води. Зі збільшенням концентрації кислоти спадання значень cos θ стає щораз менш значним. Оскільки поверхневий натяг розчинів та робота когезії (табл. 2) розчинів зменшуються зі збільшенням концентрації аніліну, то погіршення змочуваності зумовлене змінами властивостей поверхні.

Найбільш імовірним поясненням є те, що під час додавання аніліну зменшується кількість кислоти в розчині і, як наслідок, кількість протонованих поверхневих груп.

З подальшим збільшенням концентрації аніліну cos θ швидко зростає і в області концентрацій 0,5–1,0 н перевищує початкові значення (за відсутності аніліну). Цей факт пояснюють поверхнево-активними властивостями розчинів солянокислого та адсорбцією катіона феніламонію на поверхні графіту. Найвищі значення і, відповідно, найкраще змочування поверхні простежуються за концентрації соляної кислоти 1,0–2,0 н та аніліну 1,0–2,0 н. Для розчинів, що містять 3 н HCl, зміна концентрації аніліну слабко впливає на змочуваність поверхні, хоча значення cos θ є доволі високими і перебувають в межах 0,92–0,97.

Отримані результати корелюють з розрахованими значеннями робіт адгезії та когезії (табл. 2). Найбільші значення робіт адгезії простежуються для 1,0–3,0 н розчинів соляної кислоти.

Таблиця 2

Залежність значень роботи адгезії та когезії від концентрацій аніліну та соляної кислоти у водних розчинах під час змочування модифікованої поверхні графіту МПГ-7

Table 2

Dependence of adhesion and cohesion work values on the concentrations of aniline and hydrochloric acid in aqueous solutions during the wetting of the modified MPG-7 graphite surface

Концентрація HCl, н	Концентрація аніліну, н	$W_{адгезії}$, Дж/м^2	$W_{когезії}$, Дж/м^2
3,0	2,0	0,109	0,111
3,0	1,0	0,113	0,116
3,0	0,5	0,133	0,136
3,0	0,3	0,130	0,135
3,0	0,1	0,131	0,136
3,0	0,05	0,134	0,140
3,0	0,0	0,133	0,138
2,0	2,0	0,125	0,126
2,0	1,0	0,128	0,130
2,0	0,5	0,118	0,127
2,0	0,3	0,121	0,190
2,0	0,1	0,121	0,129
2,0	0,05	0,119	0,129
2,0	0,00	0,134	0,138
1,0	1,0	0,126	0,128
1,0	0,5	0,130	0,136
1,0	0,3	0,132	0,140
1,0	0,1	0,133	0,145
1,0	0,05	0,136	0,149
1,0	0,00	0,134	0,140
0,5	0,5	0,134	0,136
0,5	0,3	0,122	0,136
0,5	0,1	0,115	0,135
0,5	0,05	0,116	0,136
0,5	0,00	0,129	0,142

4. Висновки

Досліджено вплив концентрації аніліну та соляної кислоти на змочуваність поверхні графіту марки МПГ-7. З'ясовано, що збільшення концентрацій обох компонентів сприяє зменшенню поверхневого натягу водних розчинів і, відповідно, покращенню змочуваності графітової поверхні.

Для немодифікованого графіту найкраще змочування спостерігається за концентрацій HCl 2,0–3,0 н та аніліну 0,5–1,0 н.

Хімічна модифікація графіту шляхом відновлення діазонієвої солі суттєво покращує його змочуваність водними розчинами. На поверхні з'являються амінофенільні групи, здатні до утворення водневих зв'язків і протонування в кислому середовищі, що зумовлює підвищення гідрофільності поверхні та збільшення роботи адгезії.

Найвищі значення cos θ і, відповідно, найкраща змочуваність модифікованої поверхні спостерігаються для 1,0–3,0 н HCl і 0,5–1,0 н аніліну.

Отримані результати підтверджують ефективність модифікації графітової поверхні методом відновлення діазосолей та можуть бути використані під час розробки електропровідних композитів і гібридних вуглецево-полімерних матеріалів із покращеною міжфазною взаємодією.

5. Подяка

Подані у цій роботі результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема: ХФ-30Ф "Синтез, структура та фізико-хімія електропровідних матеріалів та композитів", Державний реєстраційний номер: 0126U002042).

Ковалишин Я. вдячний за часткову фінансову підтримку Simons Foundation (SFI-PD-Ukraine-00014574).

---

1. *Chung D. D. L.* Review Graphite // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. P. 1475–1489. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1014915307738
2. *Bourdo S. E., Viswanathan T.* Graphite/Polyaniline (GP) composites: Synthesis and characterization // Carbon. 2005. Vol. 43, Iss. 14. P. 2983–2988. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.016
1. *Oladele I. O., Adelani S. O., Taiwo A. S., Akinbamiyorin I. M., Olanrewaju O. F., Orisawayi A. O.* Polymer-based nanocomposites for supercapacitor applications: a review on principles, production and products // RSC Adv. 2025. Vol. 15. P. 7509–7534. DOI: https://doi.org/10.1039/D4RA08601E
2. *Zhao X., Zhang Q., Chen H.* et al. Recent advances in graphite-based composite materials for energy storage and conversion // Carbon. 2023. Vol. 209. P. 118–134. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.01.002
3. *Elizalde-Herrera F. J., Ramirez-Gomez C. A., Salazar M. E.* et al. Recent Development of Graphene-Based Composites for Electronics, Energy Storage, and Biomedical Applications: A Review // J. Compos. Sci. 2024. Vol. 8, No. 11. Art. 481. DOI: https://doi.org/10.3390/jcs8110481

4. *Kovalyshyn Y., Konovska M., Milanese C., Saldan I., Serkiz R.* et al. Electrochemical Properties of Composites Synthesized from Polyaniline and Modified MWCNT // Chem. Chem. Technol. 2017. Vol. 11, No. 3. P. 261–269. DOI: https://doi.org/10.23939/chcht11.03.261
5. *Kwak C. H., Lim C., Kim S., Lee Y.-S.* Surface modification of carbon materials and its application as adsorbents // J. Ind. Eng. Chem. 2022. Vol. 116. P. 1–23. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.08.043
6. *Konwer S., Pokhrel B., Dolui S. K.* Synthesis and Characterization of Polyaniline/Graphite Composites and Study of Their Electrical and Electrochemical Properties // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 116, No. 2. P. 1138–1145. DOI: https://doi.org/10.1002/app.316339
7. *Wu X., Qi S., He J., Duan G.* Polyaniline/Graphite Nanosheets Composites and Its Conducting Properties // Polym. Polym. Compos. 2010. Vol. 18, No. 1. P. 23–29. DOI: https://doi.org/10.1177/096739111001800103 10
8. *Konwer S., Gogoi J. P., Kalita A., Dolui S. K.* Synthesis of expanded graphite filled polyaniline composites and evaluation of their electrical and electrochemical properties // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2011. Vol. 22. P. 1154–1161. DOI: https://doi.org/10.1007/s10854-010-0276-7
9. Internet resource: https://graphite.in.ua/ua/p115810-grafit-mpg.html
10. *Kovalyshyn Ya., Lovchytska V.* Study of wetting the surface of MPG-7 graphite with aqueous solutions of aniline salts // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2024. Iss. 65. P. 335–343 (in Ukrainian). DOI: http://dx.doi.org/10.30970/vch.6501.335
11. *Toledo-Carrillo E. A.* et al. Co-complexes on modified graphite surface for steady green hydrogen production from water at neutral pH // Frontiers in Chem. 2024. DOI: https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1469804
12. *Papaderakis A. A., Ejigu A., Yang J., Elgendy A., Radha B., Keerthi A., Juel A., Dryfe R. A. W.* Anion intercalation into graphite drives surface wetting // J. Am. Chem. Soc. 2023. Vol. 145. P. 8007–8020. DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.2c13630

MODIFICATION OF GRAPHITE SURFACE BY REDUCTION OF DIAZONIUM SALT AND ITS EFFECT ON WETTABILITY

Ya. Kovalyshyn*, V. Lovchytska

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
**e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

This work presents the results of a comprehensive study of the influence of aniline and hydrochloric acid concentrations on the wetting behavior of the MPG-7 graphite surface. The surface tension and contact angles of aqueous solutions were determined using the stalagmometric method and the sessile drop method, respectively. It was found that increasing the concentrations of both aniline and hydrochloric acid reduces the surface tension and improves the wettability of graphite. The obtained data indicate that the interaction between the anilinium ions and the graphite surface plays a key role in modifying interfacial phenomena. It was also established that

an excess of acid prevents the hydrolysis of aniline salts, ensuring a higher concentration of $C_6H_5NH_3^+$ ions, which contribute to the formation of a more hydrophilic surface layer and increase adhesion between the liquid and solid phases.

The research results demonstrate that the surface of MPG-7 graphite can be effectively modified by treatment in aqueous aniline salt solutions, which leads to a noticeable improvement in the wetting parameters compared to the unmodified surface. Such an approach is relevant for the development of electro conductive composites and functional carbon-based materials where the interfacial interaction between the polymer and the carbon component is crucial. The findings provide valuable insights for optimizing conditions of surface modification and for understanding the relationship between the chemical composition of the solution and the physicochemical characteristics of the modified graphite surface.

These results provide a practical basis for improving the performance of carbon-based composites in industrial applications. Further research may investigate the long-term stability and durability of the modified graphite surfaces under different environmental conditions.

Keywords: graphite, surface tension, contact angle, aniline, adhesion, surface modification, wettability.

Отримано 15.11.2025;
в остаточному вигляді – 30.01.2026;
прийнято до друку – 12.02.2026;
оприлюднено онлайн − 06.11.2026.