

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Иванов Андрей Владимирович

**Газопроницаемость многофункциональных материалов на
основе терморасширенного графита**

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Научный руководитель – *Малахо Артем Петрович*
кандидат химических наук

Официальные оппоненты – *Кнотько Александр Валерьевич*
доктор химических наук, доцент
Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова, факультет наук о
материалах, профессор

Сырцова Дарья Александровна
кандидат химических наук, доцент
Институт нефтехимического синтеза имени
А.В.Топчиева Российской академии наук,
старший научный сотрудник

Зиатдинов Альберт Муктасимович
доктор физико-математических наук
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, заведующий
лабораторией электронных физических методов
исследований

Защита диссертации состоится «01» ноября 2019 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.09 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 11, кафедра химической технологии и новых материалов, аудитория 208 имени В.А. Легасова.

Е-mail: key700@mail.ru (А.В. Иванов, соискатель); ea_er@mail.ru (Е.А. Еремина, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/230920545/>

Автореферат разослан «24» сентября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.09,
кандидат химических наук

 Е.А. Еремина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современных условиях стремительного развития промышленности и техники требуются уплотнительные материалы, которые обеспечивают надежность герметизации оборудования и предотвращают риск утечек и, таким образом, обеспечивают безопасность для человеческого здоровья и окружающей среды. Крушение шаттла «Челленджер», причиной которого стало повреждение уплотнительного кольца в твердотопливном ускорителе, необходимость герметизации нефтяной скважины после аварии в Мексиканском заливе - одни из многих примеров того, насколько важным является разработка и использование химически стойких уплотнительных материалов, невосприимчивых к резким температурным колебаниям и перепадам давления. Графитовая фольга (ГФ) является уникальным уплотнительным материалом, обладающим такими свойствами как высокая стабильность при температурах от -270 до 450 °С на воздухе и при давлении до 40 МПа, химическая устойчивость в присутствии органических растворителей, неокисляющих кислот и оснований в диапазоне pH от 0 до 14, механическая прочность и упругость [1]. Графитовую фольгу получают путем прессования и прокатки терморасширенного графита (ТРГ), что делает ее удобной для изготовления уплотнительных изделий. В свою очередь, получение ТРГ происходит в несколько стадий. На первой стадии осуществляется синтез интеркалированных соединений графита (ИСГ) различных ступеней путем внедрения сильных кислот Бренстеда в межслоевое пространство графита. Номер ступени соответствует количеству графитовых слоев между двумя слоями интеркалята и уменьшается с увеличением количества внедренного вещества. На следующей стадии проводится гидролиз ИСГ с образованием окисленного графита (ОГ), после чего осуществляется его терморасширение [1-3]. Стоит отметить, что практическое применение многофункциональных материалов на основе ТРГ не ограничивается их использованием в качестве уплотнительных изделий и включает также их использование как сорбентов, газоразделительных мембран, барьерных слоев, катодных материалов и др. [4-6].

Расширение сфер применения уплотнительных материалов на основе ТРГ требует контроля их газопроницаемости для создания материала с заданными функциональными свойствами. Известно, что наибольшее влияние на структуру, а следовательно, и на физико-химические свойства ТРГ и ГФ оказывают условия их получения: условия интеркалирования и гидролиза, температура получения ТРГ [1-3, 7, 8]. В то же время, не проводилось исследования влияния данных условий на газопроницаемость графитовой фольги, несмотря на большое многообразие работ, посвященных различным способам ее получения. До настоящего времени изучалось преимущественно влияние плотности материалов на основе ТРГ на их газопроницаемость [4, 9, 10]. Таким образом, изучение закономерностей изменения величины газопроницаемости в зависимости от способа получения и структуры ГФ

имеет практическое значение для целенаправленного получения материала с высокой герметичностью.

Цель работы. Установление взаимосвязи между условиями получения графитовой фольги на основе терморасширенного графита и ее газопроницаемостью для получения материала с заданными функциональными свойствами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение терморасширенного графита при разных температурах на основе интеркалированных соединений графита различных ступеней и изготовление графитовой фольги на его основе.

2. Установление влияния условий получения интеркалированных соединений графита и терморасширенного графита, содержания примесей в материале на газопроницаемость графитовой фольги.

3. Выявление структурных особенностей и состава графитовой фольги на основе терморасширенного графита, оказывающих влияние на ее газопроницаемость, в том числе выявление влияния добавок оксидов металлов в материал на его функциональные свойства.

4. Получение материала на основе терморасширенного графита с уровнем газопроницаемости менее $11 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па), обладающего функциональными свойствами, оптимальными для его широкого практического применения.

В качестве **объектов исследования** выступают образцы графитовой фольги из терморасширенного графита, полученного при температурах 600, 800, 1000 °С на основе бисульфата графита (БСГ) I, II, III, IV ступеней, нитрата графита (НГ) II, III, IV ступеней и электрохимически окисленного графита. **Методы исследования** включают дифференциальный метод и метод разностного давления для определения газопроницаемости. Для исследования структуры использовались следующие методы: рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), инфракрасная (ИК) спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронные микроскопии (СЭМ и ПЭМ), ртутная порометрия, низкотемпературная адсорбция азота, мессбауэровская спектроскопия, определение магнитных характеристик на магнитометре типа весов Фарадея. **Достоверность полученных результатов** определяется воспроизводимостью экспериментальных данных полученных с использованием вышеперечисленного ряда современных методов исследования структуры и газотранспортных свойств материалов, а также согласованностью полученных результатов с литературными данными.

Научная новизна. Впервые определены значения газопроницаемости графитовой фольги на основе терморасширенного графита, полученного при разной температуре из бисульфата графита I, II, III, IV ступеней и нитрата графита II, III, IV ступеней. Изучены структурные особенности ГФ, которые оказывают влияние на ее газопроницаемость.

Показана взаимосвязь между изменением номера ступени ИСГ и температуры получения ТРГ и структурными особенностями ТРГ: различной степенью диспергирования графитовой матрицы, изменением размера кристаллитов вдоль оси *c* и содержанием аморфной фазы в ТРГ, которые оказывают влияние на пористую структуру и газопроницаемость ГФ на его основе.

Показано, что газопроницаемость графитовой фольги уменьшается при понижении номера ступени исходного ИСГ. Определены температуры получения ТРГ, для которых характерно минимальное значение газопроницаемости ГФ. Показано, что дальнейшее повышение температуры терморасширения приводит к уменьшению доли аморфного углерода в матрице ТРГ, с чем связано увеличение газопроницаемости материала на его основе.

На основании проведенного исследования показана возможность получения функционального уплотнительного материала с низким уровнем газопроницаемости.

Получены материалы на основе ТРГ, содержащего частицы оксида железа (III). Показано влияние оксидной добавки, находящейся в объеме материала, на его газопроницаемость. Путем введения в ТРГ частиц феррита кобальта получен магнитный сорбент, обладающий высокой сорбционной емкостью по отношению к жидким углеводородам и высокой намагниченностью насыщения.

Практическая значимость работы. Предложены условия получения графитовой фольги с минимальным уровнем газопроницаемости. Установлено, что уменьшение номера ступени исходного ИСГ и подбор температуры терморасширения, при которой происходит максимальное диспергирование матрицы ТРГ, а в его структуре образуется наибольшее количество аморфного углерода, позволяют получить наиболее герметичный уплотнительный материал. Показана необходимость снижения примесных фаз в материале на основе ТРГ для увеличения ее герметичности. Наличие примесей оксидов металлов в терморасширенном графите приводит к существенному повышению газопроницаемости и снижению эффективности уплотнительного материала на его основе. Подбор оптимальных условий интеркалирования и терморасширения, позволил предложить технологичный метод получения наиболее эффективного уплотнительного материала из ГФ на основе нитрата графита, который характеризуется низким уровнем газопроницаемости менее $11 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па), что соответствует требованиям международного стандарта DIN 3535-6.

Показано, что материалы на основе ТРГ, полученного при температурах 600-800 °С, подходят для создания высокоэффективных уплотнений. В то же время, материалы на основе ТРГ, полученного при температуре 1000 °С и содержащего частицы феррита кобальта, могут быть использованы в качестве магнитных сорбентов нефти с водной поверхности, что позволит расширить сферы применения данного материала.

На защиту выносятся следующие основные результаты:

1. Результаты исследования газопроницаемости графитовой фольги из терморасширенного графита, полученного при 600-1000 °С на основе бисульфата и нитрата графита различных ступеней
2. Результаты исследования кристаллической структуры и микроструктуры терморасширенного графита и графитовой фольги методами РФА, КР спектроскопии, СЭМ, ПЭМ, исследования пористой структуры ГФ методами ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота.
3. Определенные структурные параметры ТРГ и ГФ, влияющие на ее газопроницаемость и условия получения ГФ с низкими значениями газопроницаемости, т.е. высокой эффективностью в качестве уплотнительного материала.
4. Результат исследования влияния добавок оксида железа (III) в ГФ на ее газопроницаемость. Способ получения магнитного сорбента углеводородов на основе ТРГ, содержащего частицы феррита кобальта.

Личный вклад автора. В основу работы положены научные исследования, проведенные лично автором в 2014-2018 годах, включающие получение интеркалированных соединений графита с серной и азотной кислотами, терморасширенного графита и графитовой фольги, исследование их кристаллической и микроструктуры и определение газопроницаемости полученной графитовой фольги. Ряд инструментальных исследований выполнен совместно с операторами соответствующих приборов при личном присутствии и участии автора работы. Ряд исследований был выполнен при участии к.х.н. Похолка К.В. (исследование методом мессбауэровской спектроскопии), к.х.н. Кириченко А.Н. (исследование методом спектроскопии КР) и к.х.н. Васильева А.В. (исследование магнитных свойств). Автором была осуществлена обработка и систематизация всех полученных экспериментальных данных и результатов исследований.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на 9-ой, 10-ой, 11-ой Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, 2014, 2016, 2018); 18-м Международном симпозиуме по интеркалированным соединениям (Страсбург, 2015); на XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016); на Международных конференциях «Carbon» (Стейт Колледж, 2016; Мадрид, 2018); Международной конференции молодых учёных, работающих в области углеродных материалов (Троицк, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК РФ, 1 патент РФ, 8 тезисов докладов на международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов,

списка литературы (176 наименований). Работа изложена на 161 странице печатного текста и содержит 73 рисунка и 19 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, ее научная и практическая значимость, сформулированы цели и задачи исследования.

В **первой главе «Обзор литературы»** приведены сведения о процессе получения графитовой фольги. Описаны особенности структуры исходного графита и промежуточных продуктов (ИСГ, ОГ, ТРГ), а также конечной графитовой фольги, получаемых в ходе данного процесса. Рассмотрены различные способы модификации ТРГ соединениями металлов на каждой стадии его получения. Во второй части данной главы описаны физико-химические принципы, лежащие в основе процессов газопереноса в различных материалах, в том числе углеродных материалах и графитовой фольге.

Во **второй главе «Экспериментальная часть»** описаны объекты исследования. Изложены методики получения бисульфата графита и нитрата графита, их последующего гидролиза с образованием ОГ; методики терморасширения ОГ с образованием ТРГ и получения ГФ, путем прессования ТРГ. Изложены методики получения ТРГ и ГФ, содержащих оксид железа и феррит кобальта. Приведены описание экспериментального оборудования и методики исследования кристаллической структуры и микроструктуры промежуточных соединений и конечной ГФ методами РФА, СЭМ и ПЭМ, ИК спектроскопии, КР спектроскопии, мессбауэровской спектроскопии, исследования пористой структуры ГФ методами ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота, определения магнитных характеристик и определения сорбционной емкости. Описаны методика определения газопроницаемости ГФ дифференциальным методом в диффузионной ячейке и методика определения уровня утечки уплотнения на основе ГФ на установке TEMES fl.ai1 для испытания уплотнительных материалов методом разностного давления.

В **третьей главе «Результаты и их обсуждение»** изложены основные результаты исследования структурных особенностей и газопроницаемости графитовой фольги в зависимости от способа получения.

Макро- и микроструктура окисленного графита, терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе

Объектом исследования газопроницаемости в настоящей работе является графитовая фольга, спрессованная из терморасширенного графита, полученного при 600, 800, 1000 °С на основе бисульфата графита I, II, III, IV ступеней и нитрата графита II, III, IV ступеней (*рис. 1*). В качестве исходного графита использовался чешуйчатый кристаллический графит с средним размером частиц 200-300 мкм и размером кристаллитов (областей когерентного рассеяния) вдоль кристаллографической оси c (L_c) 60 нм. Образцы ТРГ или ГФ, в основе получения

которых лежит бисульфат и нитрат графита, обозначаются в работе как ТРГ/ГФ_{БСГ-n-T} и ТРГ/ГФ_{НГ-n-T}, соответственно, где n – номер ступени исходного ИСГ, Т – температура получения ТРГ.

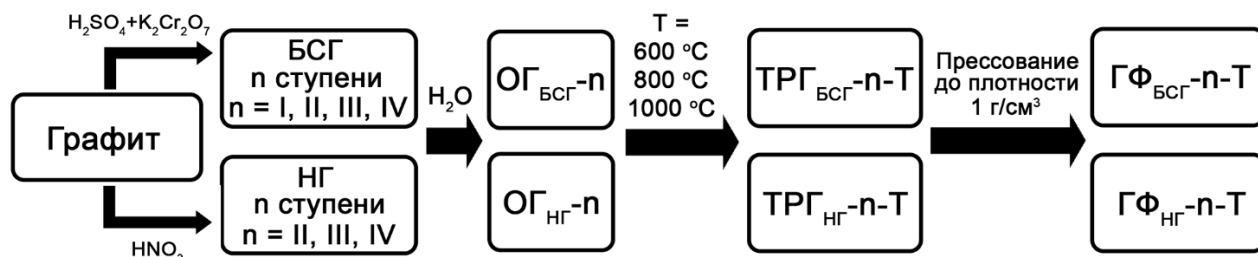
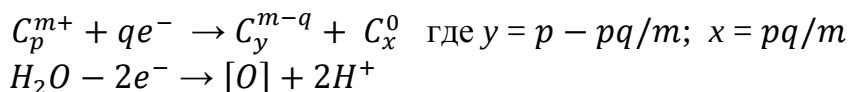


Рис. 1. Схема получения образцов графитовой фольги.

Внедрение в межслоевое пространство графита азотной или серной кислоты приводит к образованию интеркалированного соединения графита определенной ступени. Номер ступени (n) определяется количеством графитовых слоев между двумя слоями интеркалята. Для исследования зависимости газопроницаемости ГФ от номера ступени ИСГ и температуры получения ТРГ на первом этапе работы были получены образцы бисульфата графита. Получение бисульфата графита I, II, III и IV ступеней было осуществлено путем интеркалирования графита серной кислотой в присутствии различного количества окислителя $K_2Cr_2O_7$ в соответствии с уравнением реакции: $6 \cdot 24nC + 22H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 \rightarrow 6[C_{24n}]^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$ (n – номер ступени). С увеличением количества окислителя при синтезе БСГ возрастает количество внедренного интеркалята и уменьшается номер ступени ИСГ. Образование БСГ заданной ступени подтверждалось методом РФА. На основе данных РФА для полученных образцов БСГ был рассчитан период идентичности (I_c), высота повторяющегося фрагмента кристаллической решетки вдоль кристаллографической оси c, который составил 7,98; 11,29; 14,50 и 18,14 Å, что соответствовало I, II, III и IV ступени бисульфата графита.

На второй стадии проводился гидролиз полученных образцов бисульфата графита. При гидролизе происходит процесс деинтеркаляции БСГ и большая часть кислоты переходит в раствор. В ходе гидролиза вода также функционирует как восстановитель, частично восстанавливая положительно заряженную графитовую матрицу с выделением активного кислорода, взаимодействующего с графитом с образованием кислородных функциональных групп на его поверхности:



Гидролиз приводит к формированию нестехиометрического аддукта – окисленного графита – $[C_x][C_yO_zH_w]$. Многократная промывка ОГ горячей водой на стеклянном пористом фильтре позволяла очистить ОГ от примесей $Cr_2(SO_4)_3$. Наличие кислородосодержащих групп в структуре образцов ОГ_{БСГ-I}, ОГ_{БСГ-II}, ОГ_{БСГ-III}, ОГ_{БСГ-IV} на основе БСГ I, II, III, IV ступеней было подтверждено методом ИК-спектроскопии (рис. 2 а). Суммарное количество функциональных групп, т.е. глубина окисления матрицы ОГ, возрастает с уменьшением номера ступени

исходного БСГ, что приводит к росту массового привеса окисленного графита по сравнению с исходным графитом. Привес для образцов ОГ_{БСГ-IV}, ОГ_{БСГ-III}, ОГ_{БСГ-II} и ОГ_{БСГ-I} составил 6; 19; 26 и 51 мас.%, соответственно.

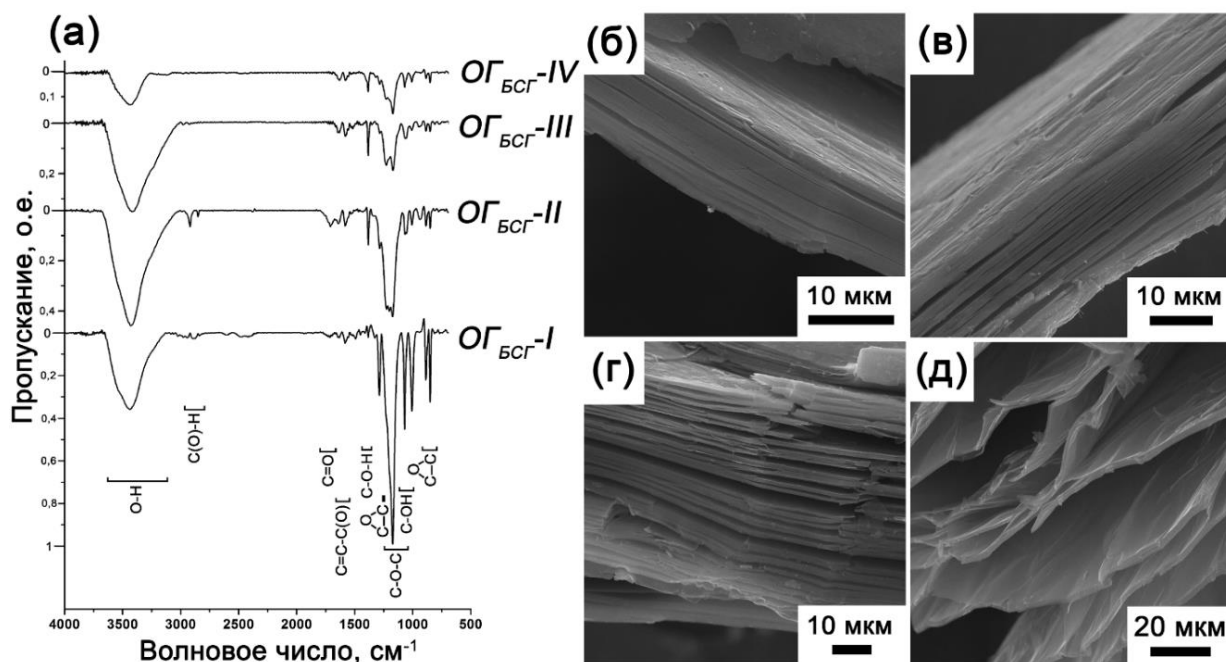


Рис. 2. ИК-спектры (а) и изображения СЭМ образцов ОГ на основе бисульфата графита IV (б), III (в), II (г), I (д) ступеней.

Образование графитовых слоев с кислородными группами приводит к значительному расслоению частицы ОГ с уменьшением номера ступени исходного ИСГ и увеличением глубины окисления матрицы ОГ (*рис. 2 б-д*). Согласно РФА, ОГ имеет планарную кристаллическую структуру с межплоскостным расстоянием 3,41 Å, сходную со структурой исходного графита. Исходя из сохранения планарной структуры ОГ, можно предположить, что кислородосодержащие группы образуются только на поверхностных слоях и боковых гранях кристаллитов графитовой матрицы.

Получение терморасширенного графита проводилось путем термолиза образцов ОГ при температурах 600, 800 и 1000 °С. При резком нагреве окисленного графита продукты разложения кислородосодержащих групп (CO, CO₂) и остаточного интеркалята (SO₃) и испаряющаяся вода, выделяющиеся в межкристаллитном пространстве, приводят к диспергированию графитовой частицы, значительному увеличению ее объема и образованию червеобразной структуры ТРГ.

Микроструктура частиц ТРГ представляет собой совокупность ячеек с углеродными стенками, образующимися вследствие локального возникновения диспергирующего давления при нагреве в графитовой матрице ОГ (*рис. 3*). Частицы ТРГ_{БСГ-IV-600}, обладают выраженной ячеистой структурой, хотя в структуре ТРГ_{БСГ-I-600} наблюдается частичное разупорядочение данных ячеек с углеродными стенками (*рис. 3*). При увеличении температуры получения ТРГ до 1000 °С

наблюдается уже значительное разупорядочение и повреждение ячеистой структуры ТРГ на основе всех ступеней БСГ. Отдельные ячейки можно выделить только в структуре ТРГ_{БСГ-IV-1000}, в то время как частицы ТРГ_{БСГ-I-1000} практически полностью состоят из углеродных пачек, разупорядоченных в пространстве (*рис. 3*). Таким образом, процесс образования ТРГ сопровождается значительным диспергированием графитовых пачек исходной графитовой частицы, степень которого увеличивается с уменьшением номера ступени ИСГ и с ростом температуры получения ТРГ, чему соответствует уменьшение насыпной плотности ТРГ ($d_{\text{ТРГ}}$) (*рис. 3*).

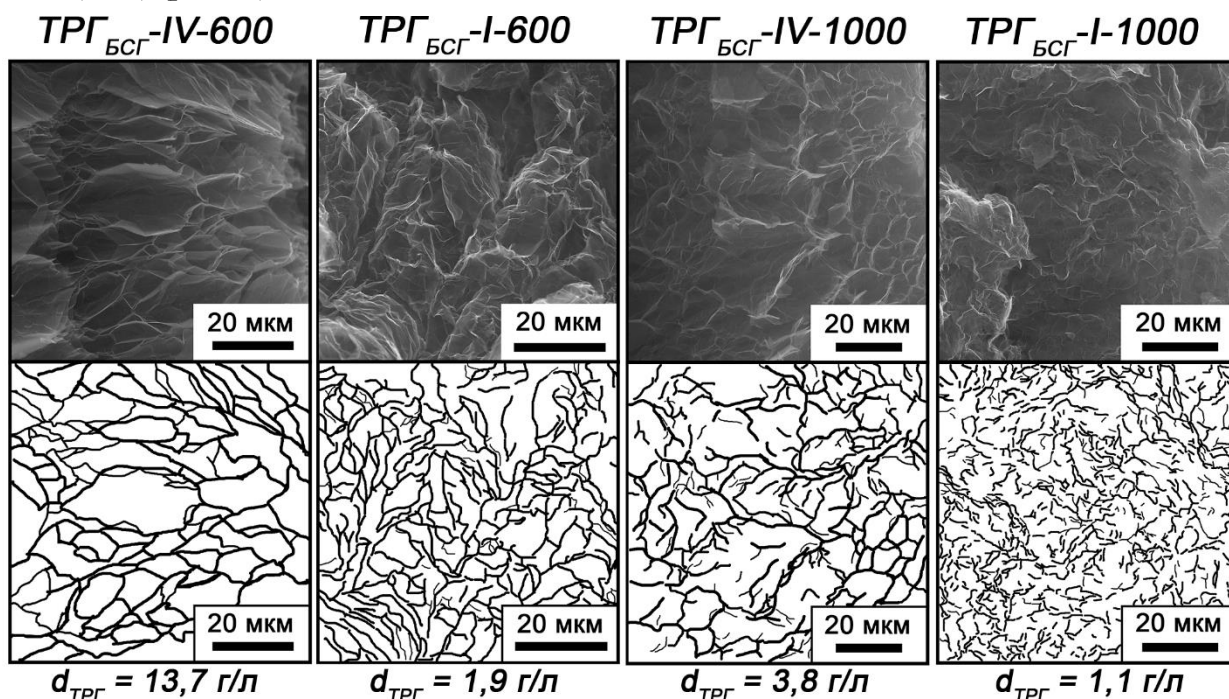


Рис. 3. Изображения СЭМ ячеистой структуры ТРГ, полученного при 600 и 1000 °С на основе бисульфата графита IV и I ступеней.

Образцы ТРГ также были исследованы методом ПЭМ. Микроструктура образца ТРГ_{БСГ-IV-600} на основе БСГ IV ступени характеризовалась широкими областями кристалличности до десятков нанометров (*рис. 4 а (1)*) и содержала параллельно упорядоченные графитовые слои с межплоскостным расстоянием 0,34 нм (*рис. 4 б*).

В частице ТРГ_{БСГ-I-600} на основе БСГ I ступени присутствовали как области относительно упорядоченных углеродных пачек, имеющих слоистую структуру (*рис. 4 в, г (2)*), так и области аморфной фазы в которой отсутствовал дальний порядок расположения углеродных слоев (*рис. 4 в, г (3)*). В некоторых областях наблюдались слоистые участки графита (*рис. 4 в (2)*), между которыми присутствовали области аморфного углерода (*рис. 4 в (3)*). Таким образом, образец ТРГ_{БСГ-I-600} характеризуется значительной аморфизацией структуры, которая достигается при терморасширении образца ОГ_{БСГ-I} с наибольшей глубиной окисления графитовой матрицы.

Микроструктура образца $\text{TRG}_{\text{БСГ-I-1000}}$, полученного при 1000°C , была представлена узкими поврежденными углеродными пачками (*рис 4 д (4)*). На границе данной пачки наблюдается деструкция слоев и их разупорядочение (*рис 4 д (5)*). Внутри данных пачек (*рис 4 е (4)*) также наблюдаются поврежденные области (*рис 4 е (6)*). При этом в образце $\text{TRG}_{\text{БСГ-I-1000}}$ не наблюдалось значительной доли аморфного углерода. Выход ТРГ при терморасширении $\text{ОГ}_{\text{БСГ-I}}$ уменьшается от 57,2 до 35,7 % с ростом температуры от 600 до 1000°C . Вероятно, происходит окисление аморфного углерода в структуре ТРГ при высокой температуре, с чем и связано резкое уменьшение выхода ТРГ после термообработки.

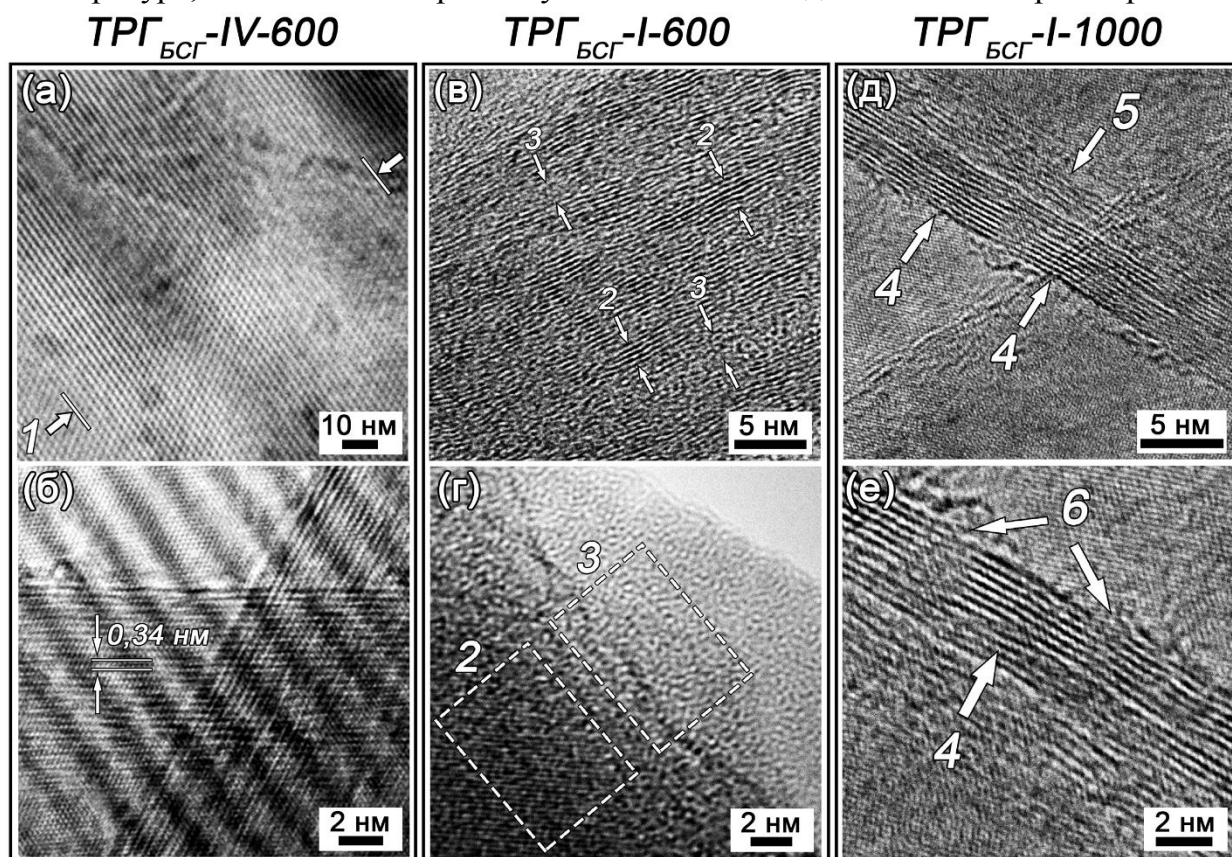


Рис. 4. Изображения ПЭМ образцов $\text{TRG}_{\text{БСГ-IV-600}}$ (а, б), $\text{TRG}_{\text{БСГ-I-600}}$ (в, г) и $\text{TRG}_{\text{БСГ-I-1000}}$ (д, е).

Образцы графитовой фольги с плотностью 1 г/см^3 были получены путем прессования ТРГ без связующего при комнатной температуре. Кристаллическая структура полученных образцов исследовалась методами РФА и спектроскопии КР. На значения структурных параметров кристаллической структуры материала влияют только стадии интеркалирования и терморасширения, а не стадия прессования, так как при прессовании ТРГ в графитовую фольгу кристаллическая структура материала не изменяется. Данные значения можно отнести к структурным параметрам как терморасширенного графита, так и графитовой фольги на его основе, поэтому образцы исследуемого материала обозначаются как ТРГ/ГФ-п-Т.

Независимо от условий получения, ТРГ и ГФ по своей кристаллической структуре представляют собой графит с межплоскостным расстоянием $3,36 \text{ \AA}$. При

этом наблюдалось заметное уширение пиков (00l) ГФ на основе БСГ по сравнению с исходным графитом (*рис. 5*), что указывает на уменьшение размера кристаллитов ГФ вдоль оси с (L_c).

Размер кристаллитов ГФ, рассчитанный по формуле Шеррера, уменьшался с уменьшением номера ступени ИСГ. При этом размеры кристаллитов ТРГ/ГФ на основе БСГ IV ступени также уменьшаются от 33 до 23 нм с ростом температуры терморасширения, а рост температуры получения ТРГ на основе БСГ I ступени не приводит к заметным изменениям размеров кристаллитов. Образец ТРГ/ГФ_{БСГ}-I-1000 характеризовался минимальным размером кристаллитов L_c – 12 нм, образец ТРГ/ГФ_{БСГ}-I-600 характеризовался значением L_c – 16 нм.

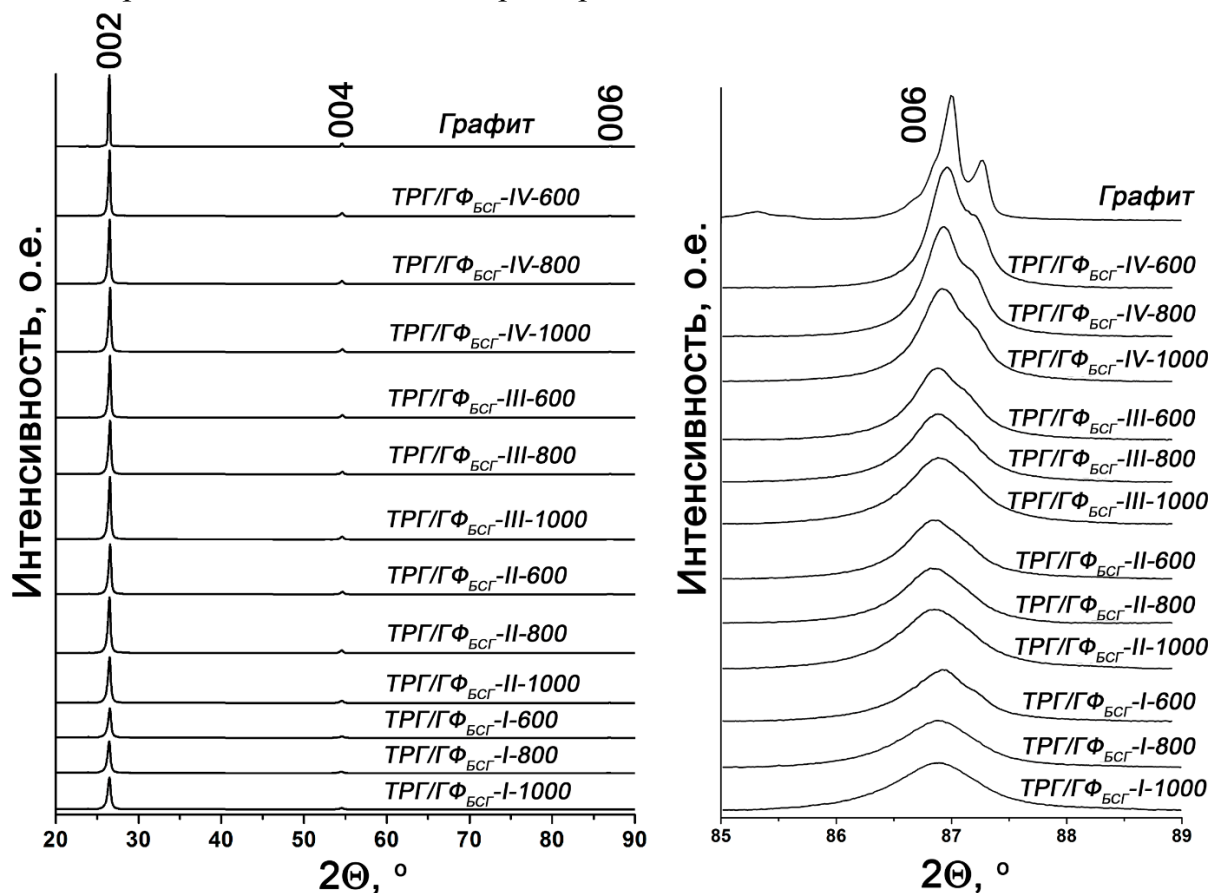


Рис. 5. Рентгенограммы образцов ТРГ/ГФ_{БСГ}-n-T на основе бисульфата графита.

КР спектры всех образцов характеризовались наличием пиков при 1581 см^{-1} и 1355 см^{-1} (длина волны возбуждающего света 532 нм). Согласно работе [11], узкий пик при $\sim 1581\text{ см}^{-1}$ является G пиком, который характерен для кристаллического графита и возникновение которого связано с колебаниями sp^2 -гибридизованных атомов углерода в плоскости графитовой сетки. Пик при $\sim 1355\text{ см}^{-1}$ интерпретируется как D пик, присутствие которого указывает на наличие беспорядка, вызванного образованием в структуре графита разупорядоченных sp^2 -связанных кластеров шестигранных ароматических колец, которые могут быть представлены в виде аморфного углерода [11]. Увеличение интенсивности D пика по сравнению с интенсивностью G пика при этом соответствует переходу части упорядоченного кристаллического графита в разупорядоченную аморфную фазу.

В зависимости от условий получения ГФ менялось соотношение интенсивности D и G пиков I_D/I_G . Большее соотношение I_D/I_G характерно для образцов ГФ из терморасширенного графита, полученного при 600 и 800 °C на основе БСГ I и II ступени (*рис. 6*). На КР спектре образца ТРГ/ГФ_{БСГ}-IV-600 наблюдается узкий G пик и D пик с низкой интенсивностью ($I_D/I_G = 0,02$), что характеризует данный образец, как графит с высокой степенью кристаллического совершенства (*рис. 6*).

На КР спектре образца ТРГ/ГФ_{БСГ}-I-600, в составе которого согласно ПЭМ присутствует аморфный углерод, наблюдается значительное увеличение интенсивности D пика по сравнению с интенсивностью G пика ($I_D/I_G = 0,35$) (*рис. 6*).

Увеличение температуры получения ТРГ до 1000 °C приводит к заметному уменьшению интенсивности D пика для всех образцов ТРГ/ГФ_{БСГ}-n-1000 (*рис. 6*). Соотношение I_D/I_G для ТРГ/ГФ_{БСГ}-I-1000 составило 0,05. Данное уменьшение интенсивности D пика, как уже отмечалось, связано с окислением большей части аморфного углерода в структуре ТРГ при высокой температуре его получения 1000 °C.

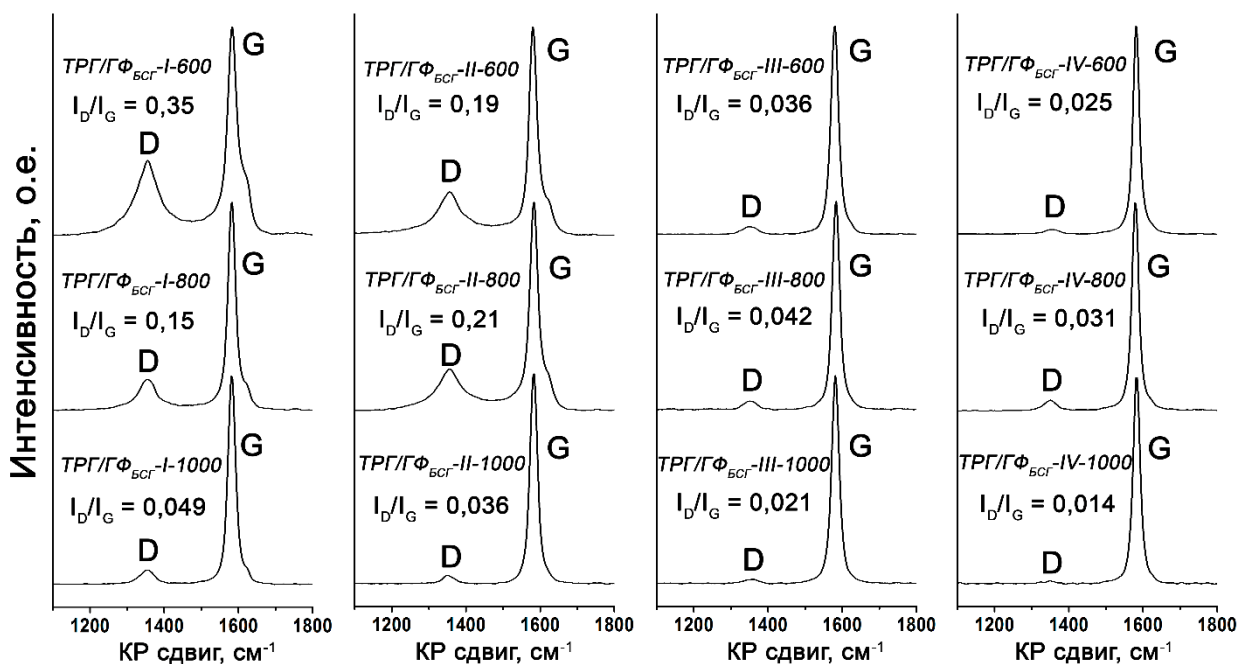


Рис. 6. КР спектры и значения соотношения интенсивностей D пика и G пика I_D/I_G образцов ТРГ/ГФ_{БСГ}-n-T на основе бисульфата графита

При прессовании ТРГ с большей или меньшей степенью диспергирования графитовой матрицы и различной долей аморфной фазы формируется материал графитовой фольги с различной микроструктурой и с различными значениями газопроницаемости.

Влияние номера ступени бисульфата графита на газопроницаемость графитовой фольги

Исследование газопроницаемости ГФ в направлении, параллельном оси прессования, проводилось в диффузионной ячейке дифференциальным методом [4].

Была измерена проницаемость азота $Q(N_2)$ и водорода $Q(H_2)$ через диск из ГФ с толщиной 0,6 мм и плотностью 1 г/см³. Для ГФ на основе БСГ наблюдается увеличение проницаемости азота и водорода с ростом номера ступени ИСГ (*таблица 1*). Самое значительное увеличение газопроницаемости с ростом номера ступени БСГ от I к IV было характерно для температуры получения ТРГ - 600 °С: проницаемость азота и водорода увеличивалась на два порядка.

Таблица 1. Значения газопроницаемости образцов графитовой фольги.

ИСГ	п	Температура получения ТРГ, °С					
		600		800		1000	
		$Q(N_2) \cdot 10^{10}$, моль/(м ² ·с·Па)	$Q(H_2) \cdot 10^{10}$, моль/(м ² ·с·Па)	$Q(N_2) \cdot 10^{10}$, моль/(м ² ·с·Па)	$Q(H_2) \cdot 10^{10}$, моль/(м ² ·с·Па)	$Q(N_2) \cdot 10^{10}$, моль/(м ² ·с·Па)	$Q(H_2) \cdot 10^{10}$, моль/(м ² ·с·Па)
БСГ	I	0,11±0,01	0,44±0,01	0,32±0,02	1,11±0,04	4,5±0,1	15,7±0,5
	II	1,00±0,04	6,0±0,4	0,76±0,02	3,5±0,1	5,8±0,1	19,7±0,4
	III	2,1±0,1	9,5±0,2	1,7±0,1	6,7±0,2	12,9±0,4	40,8±1,3
	IV	39,8±1,9	112±4	14,9±0,6	58,8±1,7	22,5±0,5	72±3

При терморасширении окисленного графита происходит диспергирование графитовой матрицы с образованием множества разупорядоченных графитовых пачек. Прессование ТРГ, полученного разными способами, приводит к адгезионному взаимодействию между графитовыми пачками, их упорядочению в одной плоскости с формированием материала графитовой фольги с различной пористой структурой.

Согласно данным ртутной порометрии, характеристический размер макропор ГФ увеличивается с ростом номера ступени: образец ГФ_{БСГ-I-600} характеризуется меньшим размером пор - 80 нм в сравнении с образцом ГФ_{БСГ-IV-600} – 195 нм (*рис. 7 а*).

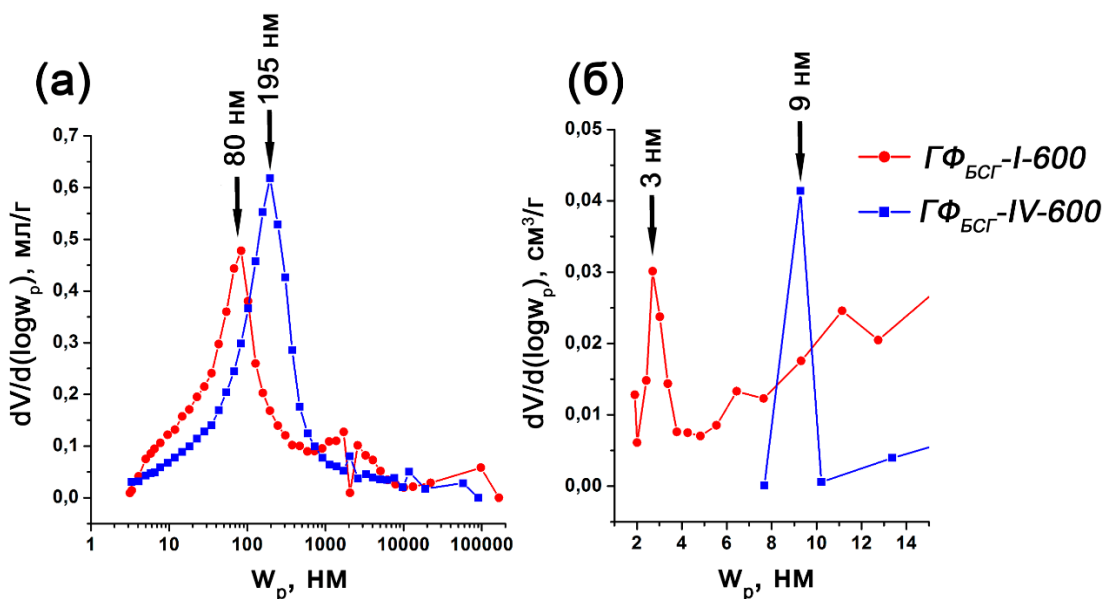


Рис. 7. Распределения пор по размерам образцов ГФ_{БСГ-I-600} и ГФ_{БСГ-IV-600}, полученные методами ртутной порометрии (а) и низкотемпературной адсорбции азота (б).

Микро- и мезопористая структура ГФ изучалась методом низкотемпературной адсорбции азота, т.к. метод ртутной порометрии в большей степени подходит для определения размера макропор образцов. В образце ГФ_{БСГ-I-600} наблюдались мезопоры с меньшим характеристическим размером - 3 нм в сравнении с размером мезопор образца ГФ_{БСГ-IV-600} - 9 нм (*рис. 7 б*).

Транспорт газа может осуществляться как в макропористом пространстве между графитовыми пачками, которое формируется в ходе прессования ГФ, так и в мезопористой системе межкристаллитного пространства внутри графитовых пачек, которое формируется на стадии получения ТРГ. Значительные различия в газопроницаемости ГФ могут быть объяснены различным вкладом мезо- и макропор в перенос газа через материал.

ГФ представляет собой совокупность параллельно упорядоченных графитовых пачек с многочисленными полостями между ними (*рис. 8 а*). Данные пачки выступают в роли перегородок на пути движения газа, проникающего из одной полости в другую. Проницаемость газа регулируется узкими порами между графитовыми пачками, связывающими широкие поры в материале [10] и ограничивающими газотранспорт, как показано на схеме (*рис. 8*). Формирование пористой структуры в графитовой фольге при прессовании ТРГ определяется количеством контактов и силой адгезионного взаимодействия между данными пачками, которые в свою очередь зависят от дисперсности матрицы исходного ТРГ.

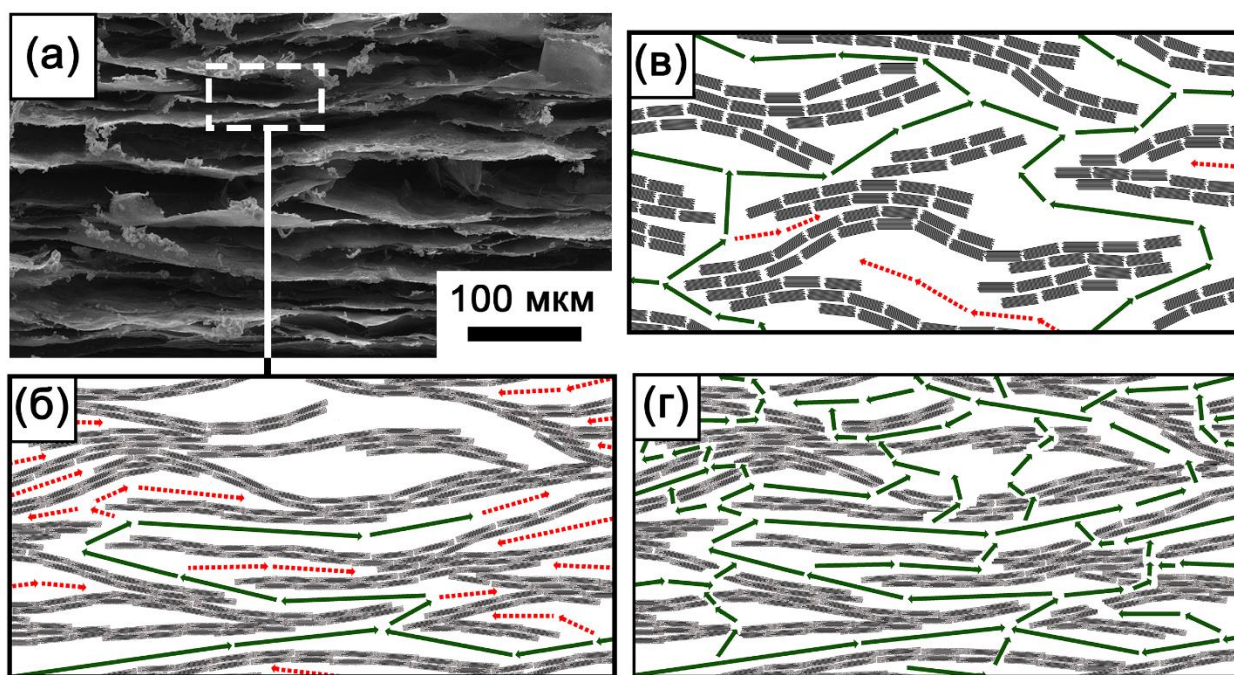


Рис. 8. Изображение СЭМ образца ГФ_{БСГ-I-600} (а) и схематические изображения структуры образцов ГФ_{БСГ-I-600} (б), ГФ_{БСГ-IV-600} (в) и ГФ_{БСГ-I-1000} (г).

Образец ТРГ_{БСГ-I-600} характеризуется высокой дисперсностью графитовой матрицы с низкой насыпной плотностью $d_{ТРГ}$, малым размером кристаллитов L_c и высокой долей аморфного углерода в своей структуре в сравнении с образцом ТРГ_{БСГ-IV-600}. Высокая дисперсность ТРГ_{БСГ-I-600} приводит к увеличению

количества контактов между графитовыми пачками при его прессовании и образованию материала ГФ_{БСГ-I-600} с большим количеством замкнутых и тупиковых пор (*рис. 8 б*). Аморфный углерод, образующийся при терморасширении, дополнительно блокирует поры в межкристаллитных участках (*рис. 9 в, г*). Минимальная газопроницаемость ГФ_{БСГ-I-600} ($Q(N_2) = 0,11 \cdot 10^{10}$ моль/(м²·с·Па)) обусловлена газотранспортом в микро- и мезопорах межкристаллитного пространства графитовой матрицы, которые остаются открытыми.

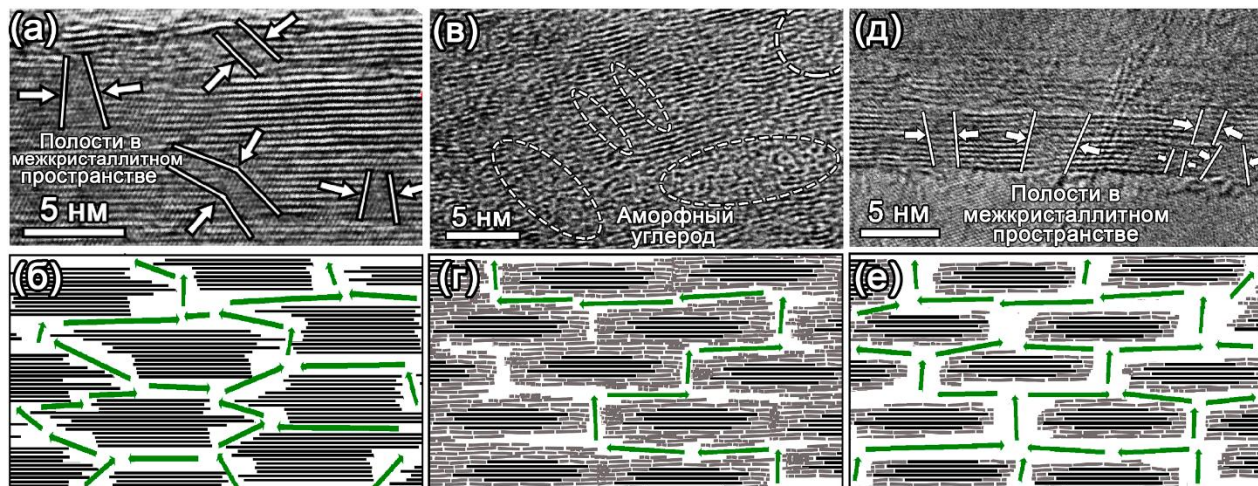


Рис. 9. Изображения ПЭМ и схематические изображения микроструктуры образцов ГФ_{БСГ-IV-600} (а, б), ГФ_{БСГ-I-600} (в, г) и ГФ_{БСГ-I-1000} (д, е).

Уменьшение количества контактов между графитовыми пачками при прессовании ГФ_{БСГ-IV-600} приводит к открытию части макропор в образце и увеличению их размера. Образуется материал с большим количеством сквозных транспортных пор (*рис. 8 в*). За счет вклада макропор в газотранспорт в ГФ_{БСГ-IV-600} газопроницаемость данного образца ($Q(N_2) = 39,8 \cdot 10^{10}$ моль/(м²·с·Па)) увеличивается на порядок по сравнению с ГФ_{БСГ-I-600}. Также, при получении в составе ТРГ_{БСГ-IV-600} не образуется фазы аморфного углерода и открываются дополнительные пути в межкристаллитном пространстве ГФ_{БСГ-IV-600}, которые вносят вклад в газопроницаемость (*рис. 9 а, б*).

Влияние температуры получения терморасширенного графита на газопроницаемость графитовой фольги

Вторым фактором, влияющим на газопроницаемость графитовой фольги, является температура получения терморасширенного графита. Газопроницаемость ГФ, в основе получения которой лежал БСГ II, III, IV ступеней, уменьшается с увеличением температуры терморасширения от 600 до 800 °С (*рис. 10 б-г*).

Наиболее значительное уменьшение проницаемости с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С наблюдается для образца ГФ на основе БСГ IV ступени (*рис. 10 г*). По данным ртутной порометрии, характеристический размер макропор образцов ГФ на основе БСГ IV ступени, уменьшается от 195 до 160 нм (*рис. 11 а*) с увеличением температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С. Размер

мезопор, значение которого получено из данных низкотемпературной адсорбции азота, также уменьшается (рис. 11 б).

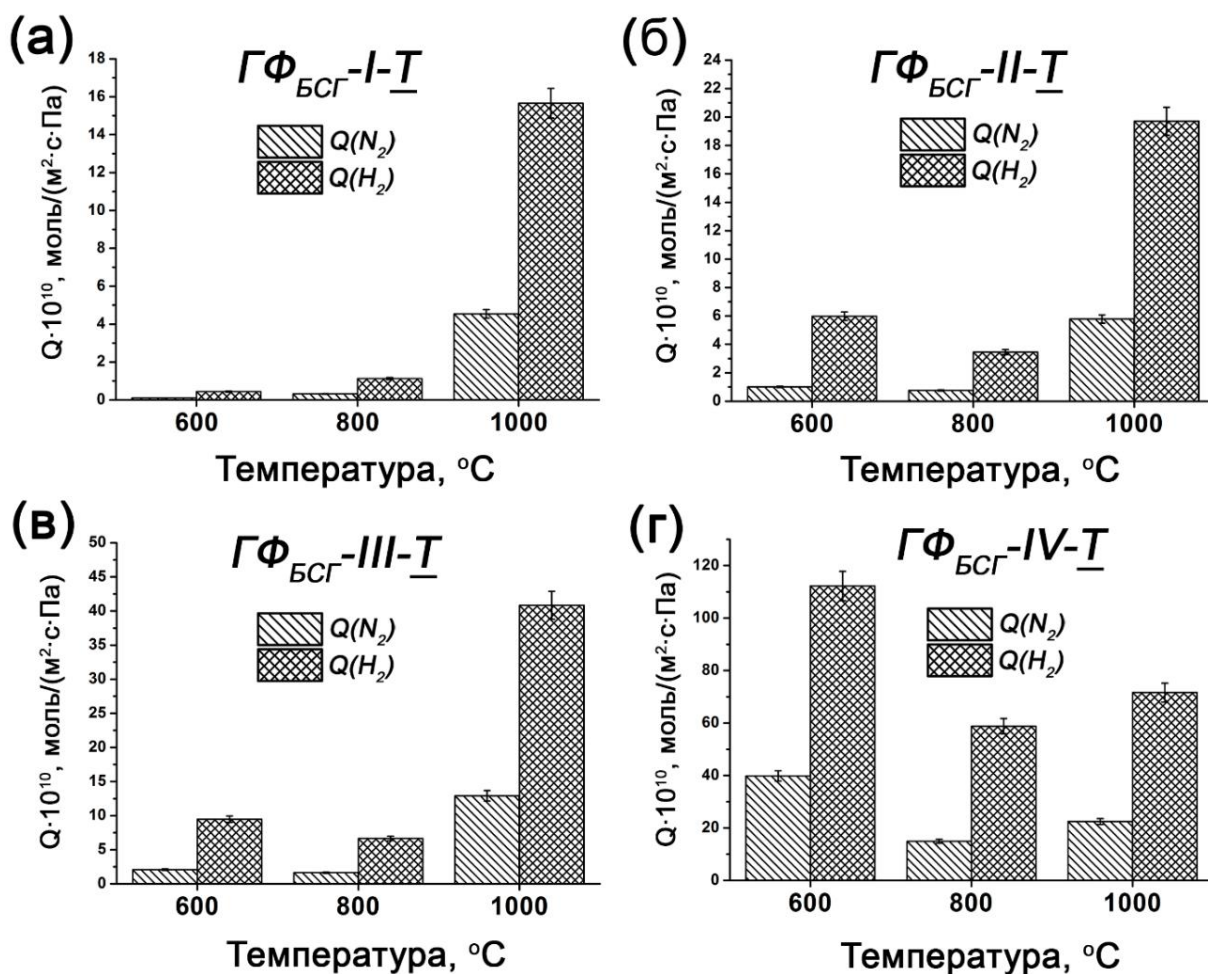


Рис. 10. Зависимость проницаемости азота и водорода ГФ на основе бисульфата графита I (а), II (б), III (в) и IV (г) ступеней от температуры получения ТРГ.

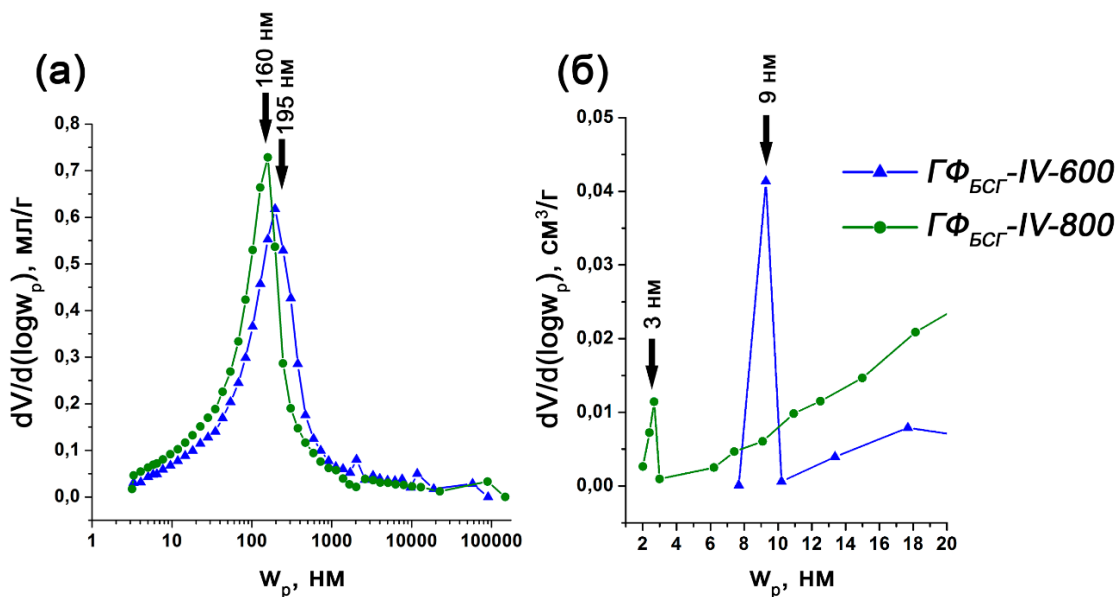


Рис. 11. Распределения пор по размерам образцов $GF_{БСГ-IV-600}$ и $GF_{БСГ-IV-800}$, полученные методами ртутной порометрии (а) и низкотемпературной адсорбции азота (б).

Уменьшение газопроницаемости ГФ с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С для данных образцов связано с изменением тех же структурных параметров, которые влияют на уменьшение проницаемости ГФ с уменьшением номера ступени ИСГ. Большее диспергирование матрицы ТРГ с ростом температуры от 600 до 800 °С приводит к увеличению количества контактов между графитовыми пачками при его прессовании в ГФ, что в свою очередь приводит к закрытию макропор для газотранспорта. Образующийся аморфный углерод блокирует мезопоры ТРГ, полученного при 800 °С. Совокупность данных факторов приводит формированию материала с меньшей проницаемостью.

Увеличение температуры получения ТРГ от 800 до 1000 °С приводит к росту проницаемости ГФ на основе БСГ II, III, IV ступеней (*рис. 10 б-г*), несмотря на увеличение диспергирования матрицы ТРГ с ростом температуры получения. Несколько иная зависимость проницаемости от температуры терморасширения наблюдается для ГФ на основе БСГ I ступени. Для нее минимальная проницаемость наблюдается при температуре 600 °С, повышение температуры от 600 до 1000 °С приводит к увеличению газопроницаемости более, чем в 40 раз (*рис. 10 а*).

Согласно данным ртутной порометрии, характеристический размер макропор ГФ на основе БСГ I ступени практически не изменяется с ростом температуры получения ТРГ (*рис. 12 а*). Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что в данных образцах также присутствуют мезопоры с характеристическим размером 2-3 нм (*рис.12 б*). В то же время, значительно возрастает объем пор с размером менее 40 нм от 0,03 до 0,08 см³/г с ростом температуры от 600 до 1000 °С. Данный тип пор с минимальными размерами относится к межкристаллитному пространству графитовой матрицы.

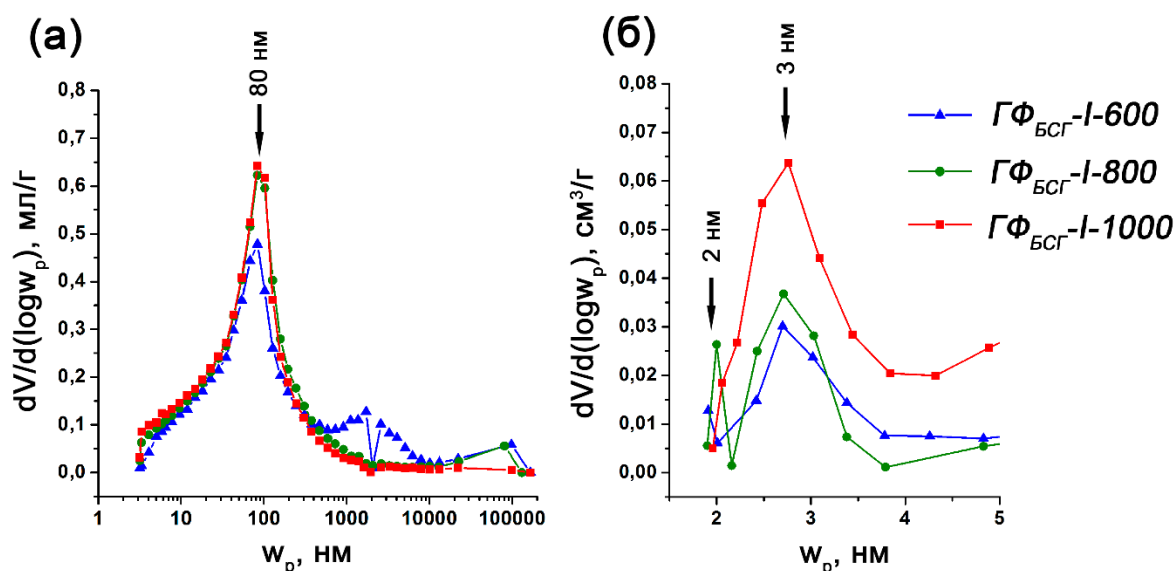


Рис. 12. Распределения пор по размерам образцов ГФ_{БСГ}-I-600, ГФ_{БСГ}-I-800 и ГФ_{БСГ}-I-1000, полученные методами ртутной порометрии (а) и низкотемпературной адсорбции азота (б).

Согласно КР спектроскопии, для образца ГФ на БСГ I степени наблюдается уменьшение соотношения I_D/I_G с ростом температуры от 600 до 1000 °С. Соотношение I_D/I_G для образцов ГФ на основе БСГ II, III, IV ступеней практически не изменяется с ростом температуры от 600 до 800 °С, но уменьшается с последующим ростом до 1000 °С (*рис. 6*). Для всех образцов ТРГ/ГФ_{БСГ-п-1000} характерно резкое уменьшение соотношения I_D/I_G на КР спектре, связанное с окислением аморфного углерода при образовании ТРГ, из которого ГФ была спрессована.

Окисление углеродной матрицы ТРГ при 1000 °С приводит к образованию в ней новых путей для прохождения газа (*рис. 9 д, е*), что в свою очередь ведет к увеличению газопроницаемости ГФ, спрессованной из данного ТРГ (*рис. 8 г*). Это увеличение менее выражено для образца ГФ_{БСГ-IV-1000}, в то же время, оно более значимо для образца ГФ_{БСГ-I-1000}.

Таким образом, в основе получения материалов из ТРГ с максимальной герметичностью должны лежать синтез ИСГ низких ступеней и подбор температуры терморасширения, при которой достигается максимальное диспергирование графитовой матрицы при образовании наибольшей доли аморфного углерода в ТРГ.

Исследование газопроницаемости графитовой фольги на основе нитрата графита

В ходе настоящей работы исследовалась газопроницаемость ГФ, в основе получения которой лежит как бисульфат, так и нитрат графита. Изучение закономерностей изменения газопроницаемости ГФ, которое было изложено выше, позволяет предложить условия, при которых может быть получен наиболее герметичный материал. В то же время, для широкого практического применения важен не только низкий уровень газопроницаемости материала, но и технологичность его получения.

Способ получения бисульфата графита, который включает использование серной кислоты в присутствии сильного окислителя, в частности, дихромата калия, значительно уступает в технологичности способу получения нитрата графита, который не требует дополнительного окислителя. При этом, преимущество уплотнительных материалов из ГФ, в основе получения которой лежит синтез нитрата графита, – отсутствие остаточной серы в ГФ. Хотя длительная промывка БСГ на стадии получения ОГ позволяет удалить большую часть серной кислоты из графитовой матрицы, остатки серы все равно присутствуют в образцах ГФ на основе бисульфата графита. Присутствие даже малого количества серы ускоряет процесс коррозии при соприкосновении между металлом и графитовым уплотнением в присутствии электропроводящей среды, что значительно сокращает срок эксплуатации уплотнительных материалов на основе бисульфатной ГФ.

Как было показано, варьируя уровень окисления исходной графитовой матрицы на стадии синтеза интеркалированных соединений графита можно

контролировать величину уровня утечки полученной ГФ в пределах одного-двух порядков. Для бисульфата графита возможно получение I ступени при использовании дополнительного окислителя. При этом, окислительной способности 98 % HNO_3 недостаточно для получения I ступени, поэтому II ступень НГ является наименьшей, которую можно получить в данных условиях. Дальнейшее переокисление графитовой матрицы в растворе HNO_3 возможно электрохимическим методом [3].

Нитрат графита IV, III и II ступеней ($\text{C}_{24n}^+\text{NO}_3^-\cdot 3\text{HNO}_3$) был получен путем взаимодействия азотной кислоты различной концентрации 80, 85 и 98 мас.% с графитом. В данном случае образование той или иной ступени варьировалось не количеством окислителя, в качестве которого выступает азотная кислота, а путем изменения окислительной способности раствора при увеличении ее концентрации. Электрохимическое окисление графита в 60 % растворе азотной кислоты проводили в трёхэлектродной ячейке [3] с получением переокисленного интеркалированного графита. Далее, полученные ИСГ подвергались гидролизу и сушке, проводилось вспенивание ОГ и прессование полученного ТРГ в ГФ (ГФ_{НГ-п-Т}) с плотностью 1 г/см³.

Исследовалась проницаемость азота ГФ на основе нитрата графита в направлении, параллельном оси прессования ГФ. Газопроницаемость ГФ из ТРГ, полученного при 800 °С, уменьшается в 3 раза с уменьшением номера ступени НГ от IV до II (*рис. 13 а*). При этом образец ГФ_{НГ-ЭХ-800} на основе электрохимического НГ характеризовался еще меньшей проницаемостью азота - $0,24 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па), которая была ниже газопроницаемости ГФ_{БСГ-I-800} на основе бисульфата графита I ступени ($0,32 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па)).

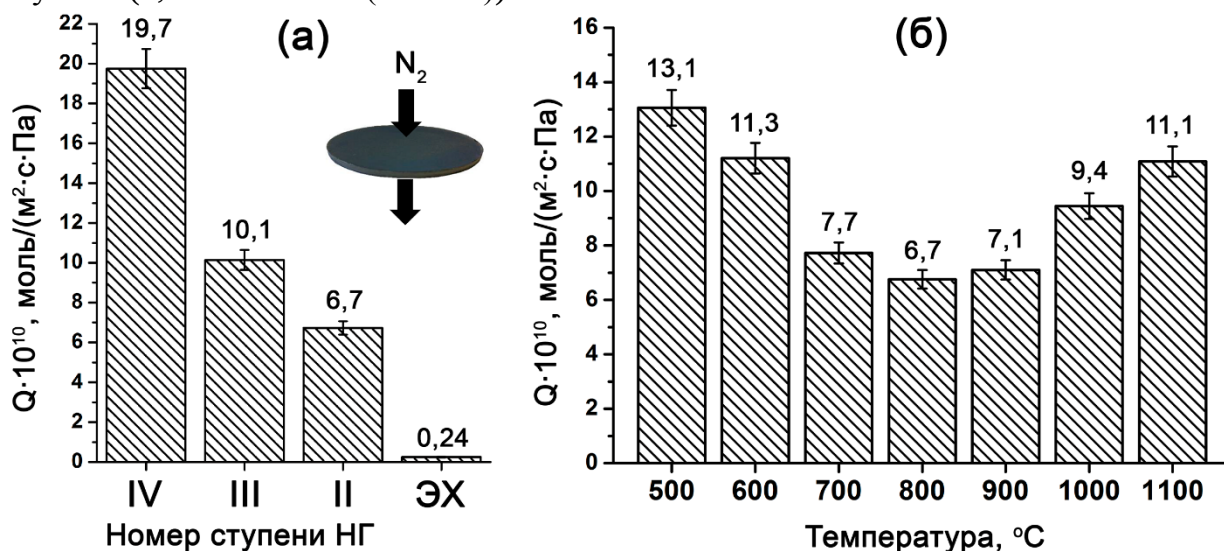


Рис. 13. Зависимость газопроницаемости ГФ в направлении, параллельном оси прессования, от номера ступени нитрата графита (а) и зависимость газопроницаемости ГФ на основе НГ II ступени от температуры получения ТРГ (б).

При построении зависимости проницаемости азота ГФ на основе НГ II ступени от температуры получения ТРГ видно, что в температурном интервале от

500 до 800 °С происходит уменьшение газопроницаемости с минимумом при температуре 800 °С ($6,7 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па)), и последующее увеличение проницаемости с ростом температуры до 1100 °С (**рис. 13 б**). Таким образом, минимальной газопроницаемостью в направлении, параллельном оси прессования, обладает ГФ из ТРГ, полученного при 800 °С на основе нитрата графита II ступени.

Также была измерена газопроницаемость ГФ в направлении, перпендикулярном оси прессования, которая служит мерой герметичности уплотнительного материала (**рис. 14**). Проницаемость азота измерялась через образец ГФ в виде кольца. На поверхность ГФ прикладывалось давление 32 МПа, т.к. обычно при использовании графитовое уплотнение зажато между двумя поверхностями. Согласно международному стандарту DIN 3535-6 уровень газопроницаемости уплотнения при величине поджатия 32 МПа не должен превышать $11 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па).

Для газопроницаемости в направлении, перпендикулярном оси прессования ГФ, наблюдались зависимости, сходные с зависимостями для газопроницаемости в направлении, параллельном оси прессования. Газопроницаемость ГФ из ТРГ, полученного при 800 °С, уменьшалась с уменьшением номера ступени НГ от IV до II (**рис. 14 а**). Электрохимический способ получения также приводил к еще большей герметичности материала ГФ_{НГ-ЭХ-800}. Зависимость проницаемости ГФ на основе НГ II ступени от температуры получения ТРГ имела минимум при температуре 800 °С (**рис. 14 б**). Газопроницаемость ГФ_{НГ-III-800}, ГФ_{НГ-II-800}, ГФ_{НГ-II-600}, ГФ_{НГ-ЭХ-800} ниже $11 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па), что удовлетворяет стандарту DIN 3535-6.

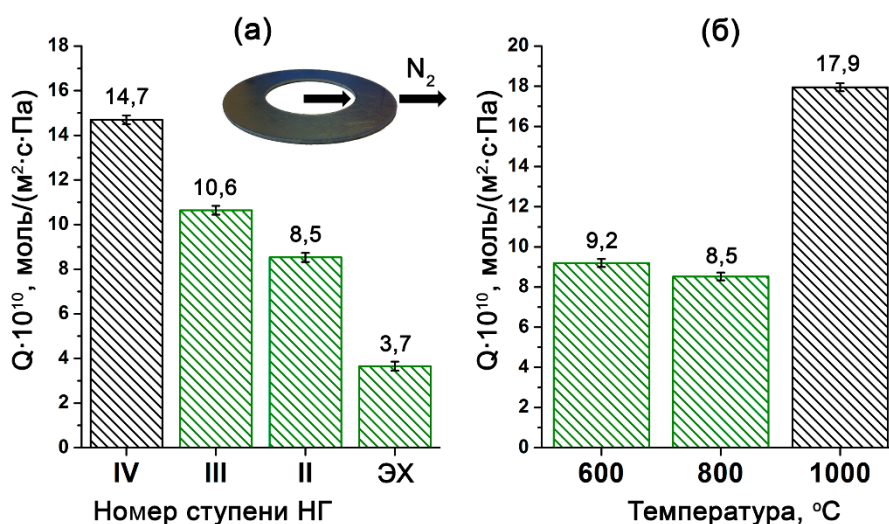


Рис. 14. Зависимость газопроницаемости ГФ в направлении, перпендикулярном оси прессования, от номера ступени нитрата графита (а) и зависимость газопроницаемости ГФ на основе НГ II ступени от температуры получения ТРГ (б).

Таким образом, графитовая фольга из ТРГ, полученного при 800 °С на основе нитрата графита низких ступеней, в том числе НГ, синтезированного электрохимическим способом, является наиболее перспективной для широкого практического применения, т.к., с одной стороны, характеризуется низким уровнем газопроницаемости менее $11 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па), с другой стороны, способ ее получения является наиболее технологичным.

Влияние добавок оксидов металлов на газопроницаемость и функциональные свойства материалов на основе терморасширенного графита

Еще одним фактором, влияющим на газопроницаемость ГФ, является присутствие примеси в материале. Наличие различных примесей в графитовой фольге может быть обусловлено как их присутствием в исходном графите, так и их внесением в материал при производстве и эксплуатации ГФ. Графитовая фольга с Fe_2O_3 выступала в качестве модельной системы для исследования. Оксид железа был выбран в качестве примеси, т.к. он является одной из основных примесей, которые обычно содержатся в исходном природном чешуйчатом графите и остаются в конечном продукте, графитовой фольге, после ее получения.

В данной работе использовался графит высокой частоты 99,9 %, поэтому примеси вводились искусственно. ТРГ, содержащий Fe_2O_3 , был получен следующим образом: пропитка ОГ_{НГ-II} в водном растворе FeCl_3 и последующее терморасширение пропитанного ОГ при 1000 °С. При прессовании данного ТРГ были получены образцы ГФ, содержащие оксид железа (III) в объеме материала. Образование $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ было подтверждено методом РФА (рис. 15 а). Частицы оксида железа при прессовании в ГФ оказываются зажаты между графитовыми пачками и распределены во всем объеме материала. На изображении СЭМ видно, что оксид железа образует вытяженные агломераты, пронизывающие структуру ГФ (рис. 15 б, в), создавая при этом дополнительные пути для газотранспорта на границе графит - оксид. Газопроницаемость полученных образцов ГФ/ Fe_2O_3 увеличивалась в 3 раза по сравнению с газопроницаемостью ГФ без оксидной добавки (ГФ_{НГ-II-1000}) (рис. 15 г).

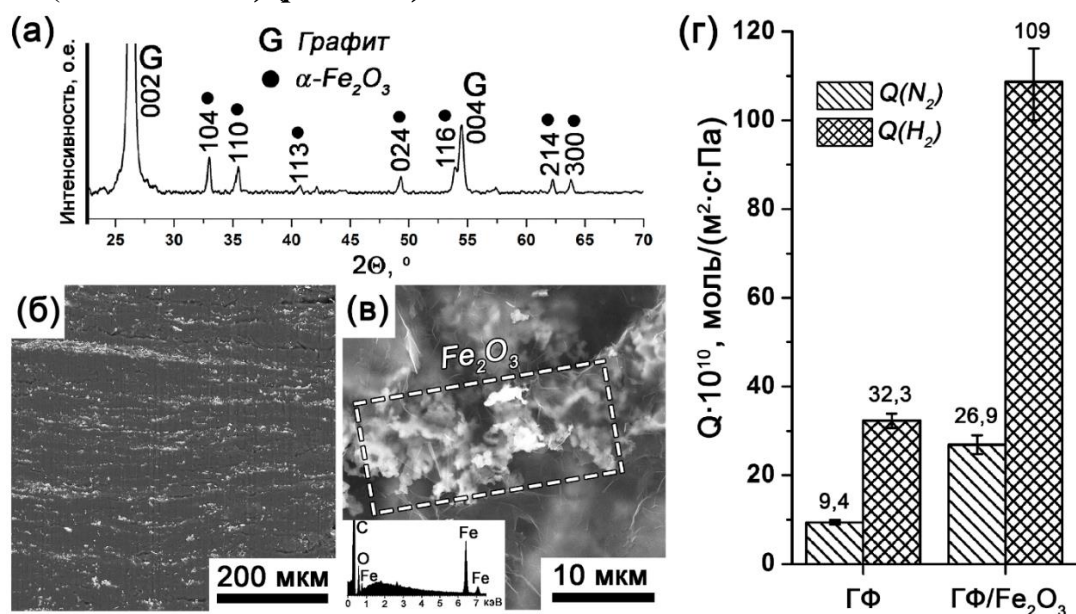


Рис. 15. Рентгенограмма (а) и изображения СЭМ (б, в) ГФ, содержащей Fe_2O_3 ; газопроницаемость ГФ без Fe_2O_3 и содержащей Fe_2O_3 (г).

Таким образом, прессование ТРГ с оксидной добавкой в ГФ приводит к получению высокопроницаемого материала с множеством включений оксидных частиц, что значительно снижает его эффективность в качестве уплотнительного

материала. ТРГ, содержащий оксид железа, в меньшей степени пригоден для получения уплотнений. При этом высокая температура получения ТРГ, 1000 °С, которая использовалась для его получения, как было показано в работе, также негативно сказывается на герметичности спрессованного материала.

В настоящей работе было предложено альтернативное применение для такого материала в качестве магнитного сорбента углеводородов с водной поверхности: железосодержащая фаза обеспечивает магнитные свойства материалу, а высокая температура получения ТРГ 1000 °С приводит к деструкции аморфного углерода, в котором сконцентрированы гидрофильные кислородные группы, что повышает гидрофобность материала. Благодаря развитой макропористости низкоплотные материалы на основе ТРГ обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к жидким углеводородам и нефти. Проблема, связанная со сбором ТРГ с сорбированной нефтью с водной поверхности, решается путем его модификации магнитными железосодержащими фазами, которая позволяет осуществить сбор ТРГ с помощью магнитного поля [5].

Методом мессбауэровской спектроскопии было показано что ТРГ, полученный при 1000 °С из ОГ, пропитанного в растворе соли Fe^{3+} , помимо антиферромагнитного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ содержит ферримагнитный $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в соотношении $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \sim 1/2$. Данный железосодержащий ТРГ обладал намагниченностью насыщения 5 эме/г. Таким образом, терморасширение ОГ, пропитанного в растворе соли Fe^{3+} , приводит к неполному образованию ферримагнитного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Для получения ТРГ, железосодержащая фаза которого полностью представлена ферримагнитным соединением, была проведена пропитка ОГ в водном растворе смеси FeCl_3 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и последующая термообработка пропитанного ОГ при температуре 1000 °С. Согласно РФА, фазовый состав модифицированного ТРГ был представлен графитом и ферритом кобальта (*рис. 16 а*). Методом мессбауэровской спектроскопии (*рис. 16 б*) была определена доля Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях кристаллической решетки шпинели и подтверждено образование феррита со структурой обращенной шпинели $(\text{Co}_{0,03}^{2+}\text{Fe}_{0,97}^{3+})[\text{Co}_{0,97}^{2+}\text{Fe}_{1,03}^{3+}]\text{O}_4$. Частицы феррита располагались по всей поверхности ТРГ и образовывали достаточно крупные агломераты размером до десятков мкм (*рис. 16 в*). Введение частиц феррита в ТРГ также придает материалу магнитные свойства (*рис. 16 г*). Образец ТРГ, содержащий CoFe_2O_4 , обладал высокой намагниченностью насыщения 42 эме/г.

Низкоплотные компакты ТРГ, содержащего CoFe_2O_4 , намного удобнее использовать в качестве сорбентов жидких углеводородов. Увеличение плотности компакта ТРГ приводит к уменьшению сорбционной емкости (*рис. 16 д*). Оптимальной плотностью компакта, при которой достигается достаточная механическая прочность – 0,03 г/см³. Компакты с данной плотностью обладают высокой сорбционной емкостью 23-27 г/г по отношению к нефти и жидким

углеводородам в сравнении с водопоглощением (3 г/г), а высокое значение намагниченности образцов позволяет удалять компакт с сорбированной нефтью с водной поверхности (рис. 16 д).

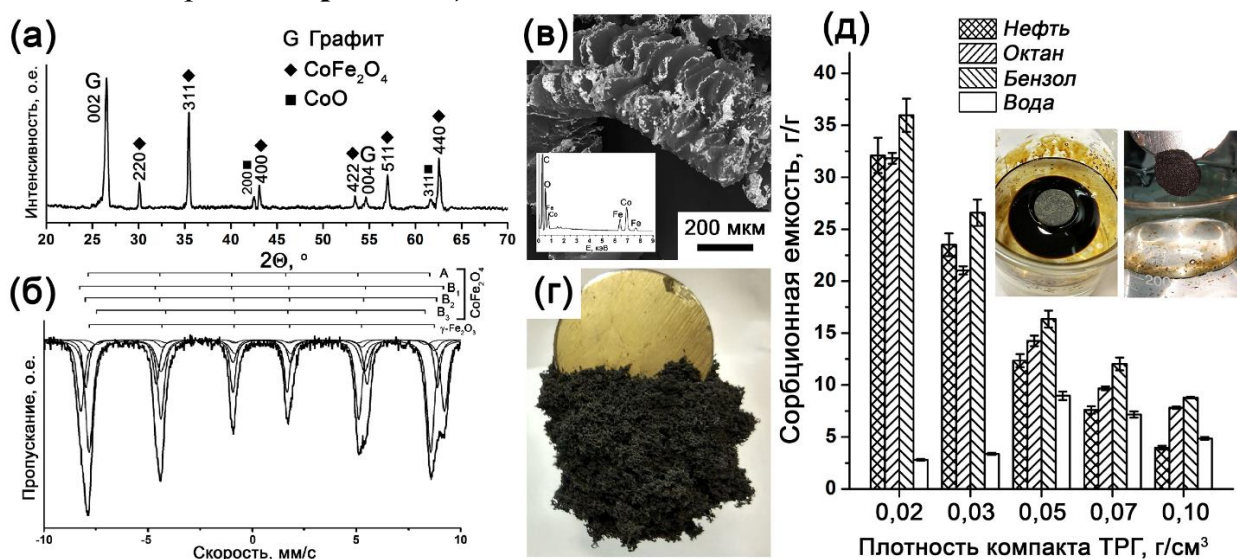


Рис. 16. Рентгенограмма (а), мессбауэровский спектр (б), изображение СЭМ (в) $\text{TPG}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и фотография $\text{TPG}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, притянутого к магниту (г). Зависимость сорбционной емкости $\text{TPG}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ от плотности компакта (д).

Таким образом, в различных условиях возможно получить материалы с функциональными свойствами, пригодными для различных применений ТРГ: температура получения ТРГ - 600-800 °С и отсутствие примесей – уплотнительные материалы; температура получения ТРГ – 1000 °С и наличие железосодержащей фазы – магнитные сорбенты углеводородов. Модификация материалов на основе терморасширенного графита частицами феррита кобальта придает им новые функциональные свойства, что позволяет расширить области их применения и использовать их в качестве магнитных сорбентов жидких углеводородов.

Основные результаты и выводы

1. Установлены закономерности изменения газопроницаемости графитовой фольги (ГФ) из терморасширенного графита (ТРГ), полученного на основе интеркалированных соединений графита (ИСГ) с серной и азотной кислотами, в зависимости от условий получения и состава материала: номера ступени ИСГ, температуры получения ТРГ, содержания аморфного углерода и примесей в графитовой фольге.

2. Показано, что газопроницаемость ГФ коррелирует с размером кристаллитов ГФ вдоль оси с (L_c), определенным из данных РФА, и долей аморфного углерода в составе ГФ, присутствие которого подтверждено методами ПЭМ и КР спектроскопии. Уменьшение газопроницаемости ГФ обусловлено уменьшением размера пор ГФ при большем количестве контактов между графитовыми пачками и наличием в порах аморфного углерода.

3. Установлено, что газопроницаемость ГФ уменьшается с понижением номера ступени ИСГ. Минимальной газопроницаемостью характеризуется ГФ из ТРГ, полученного при температуре, при которой достигается минимальный размер

кристаллитов L_c при образовании наибольшей доли аморфного углерода. Повышение температуры получения ТРГ до 1000 °С приводит к увеличению газопроницаемости ГФ, что связано с уменьшением доли аморфного углерода в ТРГ на стадии его получения и формированием дополнительных путей для газотранспорта в межкристаллитном пространстве графитовой матрицы.

4. Определены условия получения наиболее эффективного уплотнительного материала с уровнем газопроницаемости менее $11 \cdot 10^{-10}$ моль/(м²·с·Па): графитовая фольга из ТРГ, полученного при 800 °С на основе нитрата графита меньших ступеней, характеризуется низким уровнем газопроницаемости в направлении как параллельном, так и перпендикулярном оси прессования, что в совокупности с технологичностью получения и отсутствием примесей делает ее наиболее перспективной для широкого практического применения.

5. Показано, что введение частиц оксида железа в ТРГ и его прессование в графитовую фольгу приводит к образованию дополнительных каналов для газотранспорта на границе графит-оксид и росту газопроницаемости ГФ. Введение частиц феррита кобальта в ТРГ позволяет получить магнитный сорбент с высокой намагниченностью насыщения (42 эме/г).

Список цитируемой литературы

1. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 1202-1204.
2. Chung D.D.L. // J. Mater. Sci. 2015. V. 51. P. 554-568.
3. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A., Vlasov I.I., Zhang L., Verbeeck J., Avdeev V.V., Van Tendeloo G. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1862-1865.
4. Efimova E.A., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V. // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 179. P. 467-474.
5. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.
6. Afanasov I.M., Morozov V.A., Kepman A.V., Ionova S.G., Seleznev A.N., Van Tendeloo G., Avdeeva V.V. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. // Carbon. 2009. V. 47. P. 263-270.
7. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Zatonskih P.V., Komarov A.D., Lutfullin M.A., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Carbon. 2013. V. 59. P. 337-343.
8. Van Heerden X., Badenhorst H. // Carbon. 2015. V. 88. P. 173-184.
9. Biloe S., Mauran S. // Carbon. 2003. V. 41. P. 525-537.
10. Celzard A., Marêché J. // J. Phys. Condens. Matter. 2001. V. 13. P. 4387-4403.
11. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095-14107.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П., Авдеев В.В. Получение и газотранспортные свойства железосодержащей графитовой фольги. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 9. С. 25-30.
2. Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П., Авдеев В.В. Газопроницаемость графитовой фольги, модифицированной оксидами железа, кобальта и никеля. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 578-585.

3. Ivanov A.V., Maksimova N.V., Kamaev A.O., Malakho A.P., Avdeev V.V. Influence of intercalation and exfoliation conditions on macrostructure and microstructure of exfoliated graphite // *Materials Letters*. 2018. V. 228. P. 403-406.

4. Pavlova J.A., Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. Two-stage preparation of magnetic sorbent based on exfoliated graphite with ferrite phases for sorption of oil and liquid hydrocarbons from the water surface // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2018. V. 116. P. 299-305.

5. Ivanov A.V., Manylov M.S., Maksimova N.V., Kirichenko A.N., Filimonov S.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. Effect of preparation conditions on gas permeability and sealing efficiency of graphite foil // *Journal of Materials Science*. 2019. V. 54. P. 4457-4469.

6. Способ получения сорбента на основе термически расширенного графита и сорбент: Пат. 2652704 Рос. Федерация: МПК B01J 20/20, B01J 20/02, B01J 20/30 / Иванов А.В., Максимова Н.В., Камаев А.О., Малахо А.П., Авдеев В.В.; № 2017127567; заявл. 02.08.2017; опубл. 28.04.2018, Бюл. № 13 – 9 с.

Доклады на конференциях:

1. Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П. Получение пенографита с ферромагнитными частицами магнетита. // 9-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, Троицк, Россия, 2014.

2. Ivanov A.V., Malakho A.P., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Two steps preparation of exfoliated graphite with iron magnetic particles for oil sorption. // ISIC-18 International Symposium on Intercalation Compounds, Strasbourg, France, 2015.

3. Иванов А.В. Получение и исследование газотранспортных свойств железосодержащей графитовой фольги. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», Москва, Россия, 2016.

4. Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П. Газотранспортные свойства железосодержащей графитовой фольги. // 10-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, Троицк, Россия, 2016.

5. Malakho A.P., Ivanov A.V., Filimonov S.V., Shornikova O.V., Avdeev V.V. Gas permeation of compacted expanded graphite as a function of expansion temperature. // Carbon 2016, State College, USA, 2016.

6. Иванов А.В. Влияние условий получения графитовой фольги на ее газотранспортные свойства. // Международная конференция молодых учёных, работающих в области углеродных материалов, Москва, Троицк, Россия, 2017.

7. Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П. Получение материалов на основе терморасширенного графита, обладающих заданным уровнем газопроницаемости. // 11-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», Москва, Троицк, Россия, 2018.

8. Ivanov A.V., Malakho A.P., Maksimova N.V., Ionov S.G., Shornikova O.V., Avdeev V.V. The influence of GIC stage number and exfoliation temperature on the gas permeability of graphite foil. // Carbon 2018, Madrid, Spain, 2018.

* * *

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю к.х.н. Малахо А.П. и заведующему кафедрой химической технологии и новых материалов проф. Авдееву В.В. за предложенную тему исследований и обсуждение результатов. Особую благодарность автор выражает к.х.н. Максимовой Н.В. за помощь в анализе и обсуждении полученных результатов на всем протяжении работы. Автор благодарит сотрудников лаборатории химии углеродных материалов к.х.н. Шорникову О.Н., к.х.н. Манылова М.С. и Камаева А.О. за предоставленную возможность проведения широкого спектра физико-химических и структурных исследований, а также проф. Теплякова В.В. и сотрудников лаборатории Физико-химии мембранных процессов ИНХС РАН за помощь в освоении методики определения газопроницаемости, к.х.н. Похолка К.В. (исследование методом Мессбауэровской спектроскопии), к.х.н. Кириченко А.Н. (исследование методом спектроскопии КР) и к.х.н. Васильева А.В. (исследование магнитных свойств).