

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Иванов Андрей Владимирович**

**Газопроницаемость многофункциональных материалов на  
основе терморасширенного графита**

02.00.21 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:

К.Х.Н., В.Н.С.

Малахо Артем Петрович

Москва – 2019

## Оглавление

Список основных сокращений и обозначений .....	5
Введение .....	7
I. Обзор литературы.....	13
I.1. Получение терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе.....	13
I.1.1. Графит, интеркалированные соединения графита и окисленный графит .....	13
I.1.2. Терморасширенный графит и графитовая фольга .....	28
I.1.3. Материалы на основе терморасширенного графита, содержащего примеси и добавки.....	36
I.2. Газотранспортные свойства уплотнительных и мембранных материалов.....	38
I.2.1. Герметичность, газопроницаемость и газоразделение.....	38
I.2.2. Газоперенос в пористых углеродных материалах .....	44
I.2.3. Газоперенос в материалах на основе графита .....	49
I.2.4. Газоперенос в материалах на основе терморасширенного графита .....	52
II. Экспериментальная часть .....	58
II.1. Исходные вещества .....	58
II.2. Объекты исследования и методики их получения .....	58
II.2.1. Схема получения графитовой фольги на основе нитрата и бисульфата графита.....	58
II.2.2. Получение окисленного графита на основе бисульфата графита I, II, III, IV ступеней.....	59
II.2.3. Получение окисленного графита на основе нитрата графита II, III, IV ступеней .....	60
II.2.4. Электрохимическое получение окисленного графита.....	60
II.2.5. Получение терморасширенного графита и графитовой фольги ...	61
II.2.6. Получение графитовой фольги, содержащей оксид железа (III) ..	63

II.2.7. Получение терморасширенного графита, содержащего феррит кобальта .....	63
II.3. Методы исследования .....	64
II.3.1. Определение газопроницаемости в направлении, параллельном оси прессования .....	64
II.3.2. Определение газопроницаемости (уровня утечки) в направлении, перпендикулярном оси прессования .....	65
II.3.3. Рентгенофазовый анализ .....	67
II.3.4. Инфракрасная спектроскопия.....	68
II.3.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	69
II.3.6. Сканирующая электронная микроскопия .....	69
II.3.7. Просвечивающая электронная микроскопия .....	69
II.3.8. Ртутная порометрия.....	69
II.3.9. Низкотемпературная адсорбция азота .....	70
II.3.10. Мессбауэровская спектроскопия.....	70
II.3.11. Определение сорбционной емкости по отношению к углеводородам и воде.....	70
II.3.12. Определение намагниченности насыщения.....	71
II.3.13. Определение сжимаемости .....	71
III. Обсуждение результатов .....	73
III.1. Получение и исследование структуры терморасширенного графита и графитовой фольги на основе бисульфата графита .....	73
III.1.1. Бисульфат графита IV, III, II, I ступеней и окисленный графит..	73
III.1.2. Терморасширенный графит и графитовая фольга на основе бисульфата графита.....	81
III.2. Исследование газопроницаемости графитовой фольги на основе бисульфата графита.....	95
III.2.1. Влияние номера ступени бисульфата графита на газопроницаемость графитовой фольги .....	95
III.2.2. Влияние температуры получения терморасширенного графита на газопроницаемость графитовой фольги .....	107

III.3. Получение и исследование структуры терморасширенного графита и графитовой фольги на основе нитрата графита .....	115
III.3.1. Нитрат графита IV, III, II ступеней, окисленный графит на его основе и электрохимический окисленный графит .....	115
III.3.2. Терморасширенный графит и графитовая фольга на основе нитрата графита .....	118
III.4. Исследование газопроницаемости графитовой фольги на основе нитрата графита .....	120
III.4.1. Влияние номера ступени нитрата графита и температуры получения терморасширенного графита на газопроницаемость графитовой фольги .....	120
III.4.2. Подбор оптимальных условий для получения графитовой фольги с высокой герметичностью и определение уровня утечки газа через материал .....	124
III.5. Влияние добавок оксидов металлов на газопроницаемость и функциональные свойства материалов на основе терморасширенного графита	133
III.5.1. Получение и исследование газопроницаемости материалов на основе терморасширенного графита, содержащего оксид железа .....	133
III.5.2. Получение и исследование сорбционных свойств материалов на основе терморасширенного графита, содержащего оксид железа и феррит кобальта .....	138
IV. Выводы .....	146
Список литературы.....	147

## Список основных сокращений и обозначений

- ИСГ – интеркалированное соединение графита;
- БСГ – бисульфат графита;
- НГ – нитрат графита;
- ОГ – окисленный графит;
- ТРГ – терморасширенный графит;
- ГФ – графитовая фольга;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- ИК – инфракрасная (спектроскопия);
- КР – комбинационное рассеяние;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- EDX - энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (Energy Dispersive X-ray spectroscopy);
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- БЭТ (метод) – метод Брунауэра, Эмметта и Теллера;
- n – номер ступени интеркалированного соединения графита;
- $\Delta m_{\text{ОГ}}$  – массовый привес окисленного графита, %;
- $d_{\text{ОГ}}$  – насыпная плотность окисленного графита, г/л;
- $T_{\text{ТРГ}}$  – температура получения терморасширенного графита, °С;
- $d_{\text{ТРГ}}$  – насыпная плотность терморасширенного графита, г/л;
- ВТП – выход твердого продукта терморасширенного графита, %;
- $\omega_{\text{оксида}}$  – содержание оксида металла в графитовой фольге, мас.%;
- Q – газопроницаемость, моль/(м<sup>2</sup>·с·Па);
- $\sigma$  – давление поджатия на графитовую фольгу, при измерении уровня утечки, МПа;
- $I_c$  – период идентичности интеркалированного соединения графита, Å;
- $L_c$  – размер области когерентного рассеяния (размер кристаллитов) вдоль кристаллографической оси c, нм;
- $I_D/I_G$  – соотношению интенсивностей D и G пиков на спектре комбинационного рассеяния;
- $V_{\text{р(мак.)}}$  – объем макропор, определенный методом ртутной порометрии, см<sup>3</sup>/г;

$V_{p(\text{мез.})}$  – объем пор менее 40 нм, определенный методом низкотемпературной адсорбции азота, см<sup>3</sup>/г;

$S_{\text{уд.}}$  – удельная поверхность, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, м<sup>2</sup>/г;

$w_p$  – характеристический размер пор, нм;

$S_{\text{жидкость}}$  – сорбционная емкость по отношению к жидкости, г/г;

IS - изомерный сдвиг, мм/с;

QS - квадрупольное смещение, мм/с;

H – напряженность магнитного поля, Э;

$M_s$  – намагниченность насыщения, эме/г.

$\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)$  – идеальная селективность разделения водорода и азота;

$K_n$  – число Кнудсена;

$\lambda_g$  – средняя длина свободного пробега молекулы газа, нм.

## Введение

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. 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. 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.

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. 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. 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/(м<sup>2</sup>·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/(м<sup>2</sup>·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.

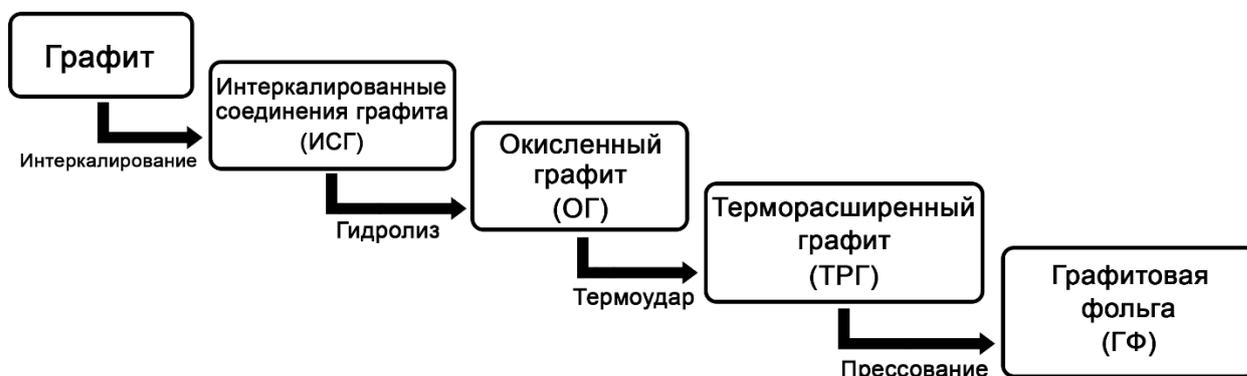
**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка литературы (176 наименований). Работа изложена на 161 странице печатного текста и содержит 73 рисунка и 19 таблиц.

# I. Обзор литературы

## I.1. Получение терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе

### I.1.1. Графит, интеркалированные соединения графита и окисленный графит

Кристаллический графит лежит в основе получения терморасширенного графита и графитовой фольги, которая является основным объектом исследования в данной работе. В ходе получения графитовой фольги кристаллический графит подвергается последовательным стадиям интеркалирования, гидролиза и терморасширения (**рис. 1**) [1,2]. Особенности структуры графита и промежуточных соединений, которые образуются в ходе получения графитовой фольги, оказывают значительное влияние на ее свойства. Таким образом, следует подробнее рассмотреть основные стадии получения графитовой фольги, структурные особенности промежуточных соединений - интеркалированных соединений графита, окисленного графита, терморасширенного графита и структурные особенности исходного вещества для ее получения – графита.

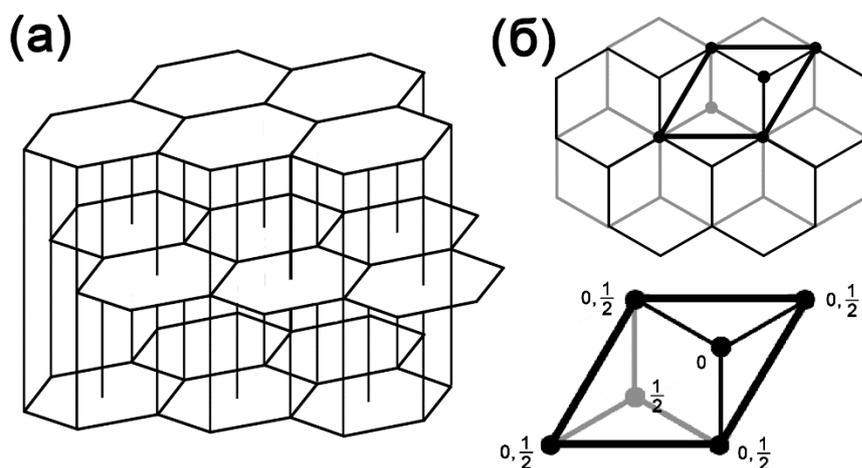


**Рис. 1.** Схема процесса получения терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе.

*Графит* – аллотропная форма углерода, химического элемента IV группы периодической системы с конфигурацией внешней электронной оболочки  $2s^12p^3$ . [3]. «Способность углерода к образованию прочных простых, двойных и тройных ковалентных связей атомов углерода обеспечивает существование огромного многообразия органических соединений, а также значительное количество различных аллотропных форм углерода» [4]. Например, углерод существует в

форме алмаза ( $sp^3$ -гибридизация) [5,6], графита, фуллерена, нанотрубок ( $sp^2$ -гибридизация) [7–10] и карбина ( $sp$ -гибридизации) [11,12]. Однако, при нормальных условиях термодинамически устойчив только графит.

В кристалле графита три  $\sigma$ -электрона каждого атома углерода образуют ковалентные связи. Химическая связь между атомами в слое образована  $sp^2$ -гибридизованными орбиталями, энергия связи составляет 167,6 кДж/моль при 18 °С. Атомы углерода в графите располагаются в параллельных слоях (рис. 2), образуя сетку правильных шестиугольников с расстоянием С-С 1,415 Å. Еще один  $\pi$ -электрон является общим для всего слоя и обеспечивает ван-дер-ваальсову связь между атомами в параллельных слоях, которую можно отнести к диполь-дипольному взаимодействию. Энергия данной связи составляет 16,75 кДж/моль при 15 °С [13].



**Рис. 2.** Кристаллическая решетка гексагонального графита (а) и ее проекция на плоскость (б) [13].

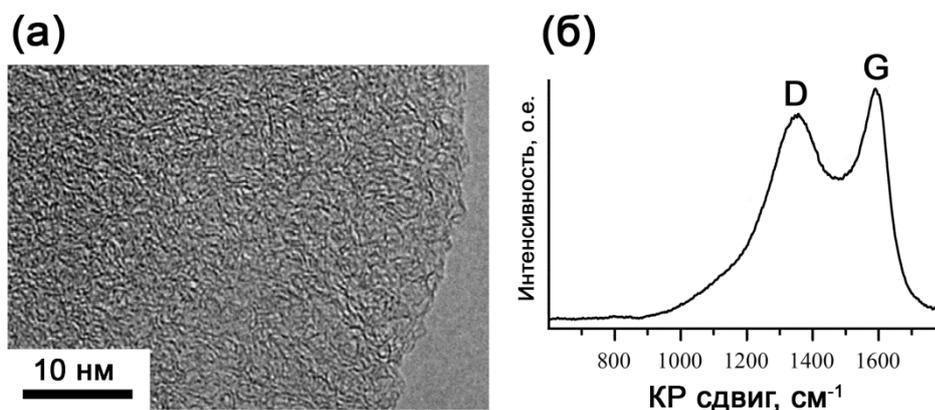
Подробные данные по параметрам кристаллической решетки графита были получены методом рентгенофазового анализа (РФА) образца коммерчески доступного монокристаллического графита, который служит своего рода стандартом [14]. Расстояние между графитовыми слоями данного образца составляет 3,3553 Å. Межплоскостное расстояние в графите ( $d_{002}$ ) уменьшается с увеличением степени кристалличности. В наиболее графитированных углеродных материалах межплоскостное расстояние достигает 3,355 Å. Хотя в некоторых случаях данное расстояние может составлять 3,376 Å, и данный материал, скорее, можно назвать графитовый углерод, а не кристаллический графит. Исследованный образец графита обладал наибольшей измеренной плотностью среди графитовых

материалов  $2,265 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$ , что достаточно близко к теоретически рассчитанной,  $2,269 \text{ г/см}^3$ . Пространственная группа графита –  $P 6_3/mmc$  (полное обозначение  $P 6_3/m 2/m 2/c$ ). Параметры кристаллической решетки -  $a = 2,4617$  и  $c = 6,7106 \text{ \AA}$ .

Также помимо графита с высокой степенью кристалличности, состоящего из упорядоченных  $sp^2$ -гибридизованных сеток, стоит отметить существование таких углеродных форм, как аморфный углерод и турбостратный углерод, исследование которых часто проводится методом рамановской спектроскопии, или спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) [15–19]. КР спектры всех графитоподобных форм углерода характеризуются наличием G пика. Возникновение G пика при  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$  на КР спектре обусловлено колебанием  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода в одной плоскости и характерно для упорядоченной структуры кристаллического графита.

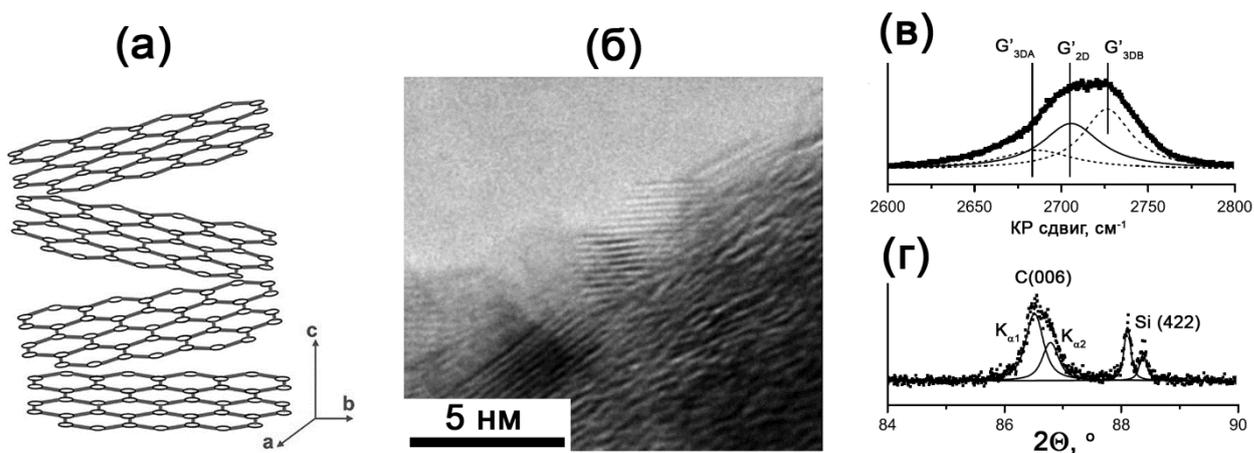
В структуре аморфного углерода отсутствует какой-либо дальний порядок расположения углеродных атомов [20–23] (**рис. 3 а**). Присутствие аморфного углерода приводит к возникновению D пика на КР спектре различных углеродных материалов (**рис. 3 б**) [21]. Возникновение D пика на КР спектре при  $\sim 1360 \text{ см}^{-1}$  обусловлено наличием беспорядка в структуре графита. Интенсивность D пика напрямую зависит от присутствия шестиугольных ароматических колец  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода [15,18,19].

Стоит отметить, что появление D пика связано именно с колебанием ароматических колец, в отличие от G пика, появление которого связано с колебанием любых  $sp^2$ -гибридизованных углеродных атомов. Увеличение интенсивности D пика по сравнению с G пиком связано с разупорядочением  $sp^2$ -гибридизованной структуры, уменьшением размеров кластеров ароматических колец и увеличением доли аморфного углерода: переход  $C_{\text{гр.}} \rightarrow a\text{-C}$  [15]. В какой-то момент уменьшение размеров кластеров приводит к искажению ароматических колец вплоть до их полного раскрытия с образованием разупорядоченной аморфной фазы  $sp^3$ -гибридизованных атомов углерода, что в свою очередь, напротив, ведет к уменьшению интенсивности D пика: переход  $a\text{-C} \rightarrow ta\text{-C}$ . Образование  $sp^3$ -гибридизованного аморфного углерода  $ta\text{-C}$  приводит к возникновению T пика при  $\sim 1060 \text{ см}^{-1}$  [18,19].



**Рис. 3.** Изображение ПЭМ (а) и спектр КР (б) аморфного углерода с высокой степенью беспорядка [20,21].

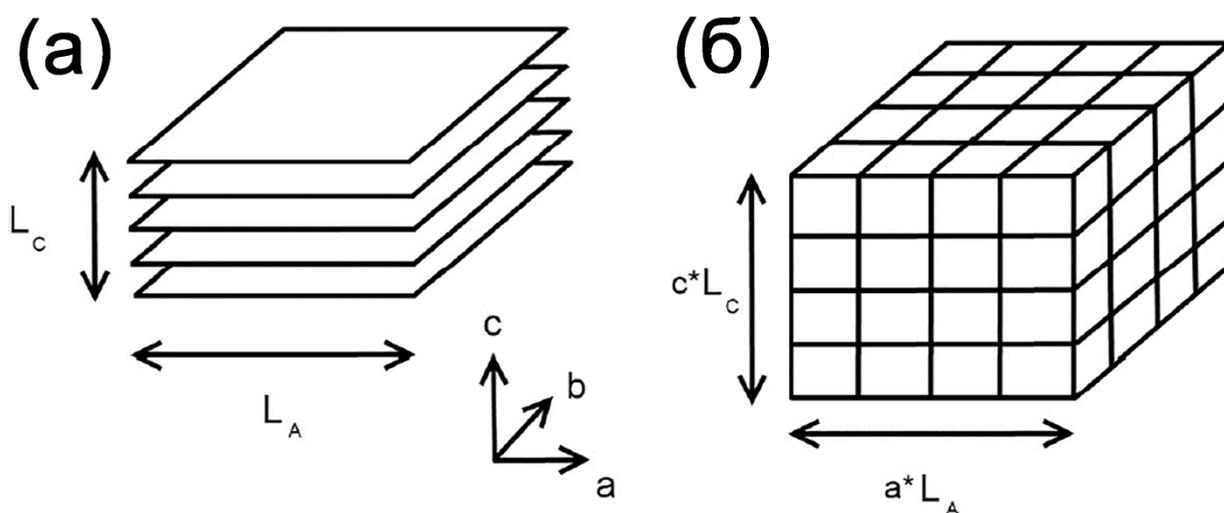
Турбостратный углерод состоит из протяженных  $sp^2$ -гибридизованных графитовых сеток, разупорядоченных вдоль кристаллографической оси  $c$  (рис. 4 а, б) [24]. В работе [25] исследовался нанокристаллический графит с различной степенью порядка графитовых сеток вдоль оси  $c$ . Возникновение двух  $G'_{3DA}$  и  $G'_{3DB}$  пиков на спектре КР характерно для трехмерной графитовой решетки (рис. 4 в). Возникновение третьего  $G'_{2D}$  пика указывает на слабое взаимодействие между графитовыми плоскостями, что говорит о присутствии турбостратной структуры в образце. На рентгенограмме данного образца в диапазоне углов  $86-87^\circ$  наблюдался пик (006) графита, разделенный на дублет  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  излучения меди (рис. 4 г). По уширению  $K_{\alpha 1}$  составляющей данного пика был для образца рассчитан размер кристаллитов вдоль оси  $c$  по формуле Шеррера, который составлял около 30 нм [25].



**Рис. 4.** Схематическое изображение (а) и изображение ПЭМ (б) турбостратного углерода [24]. Спектр КР (в) и рентгенограмма (г) наногрфита с турбостратной структурой [25].

Возвращаясь к описанию структуры графита, стоит отметить некоторые присущие ему особенности. Природный графит существует в трех формах, отличающихся по морфологии графитовой частицы: (1) микрокристаллический, (2) кусковой графит с размером отдельной частицы до нескольких сантиметров, находящийся в виде связанных агрегатов крупно- или микрокристаллического сланцевого графита, и (3) кристаллический чешуйчатый графит [26].

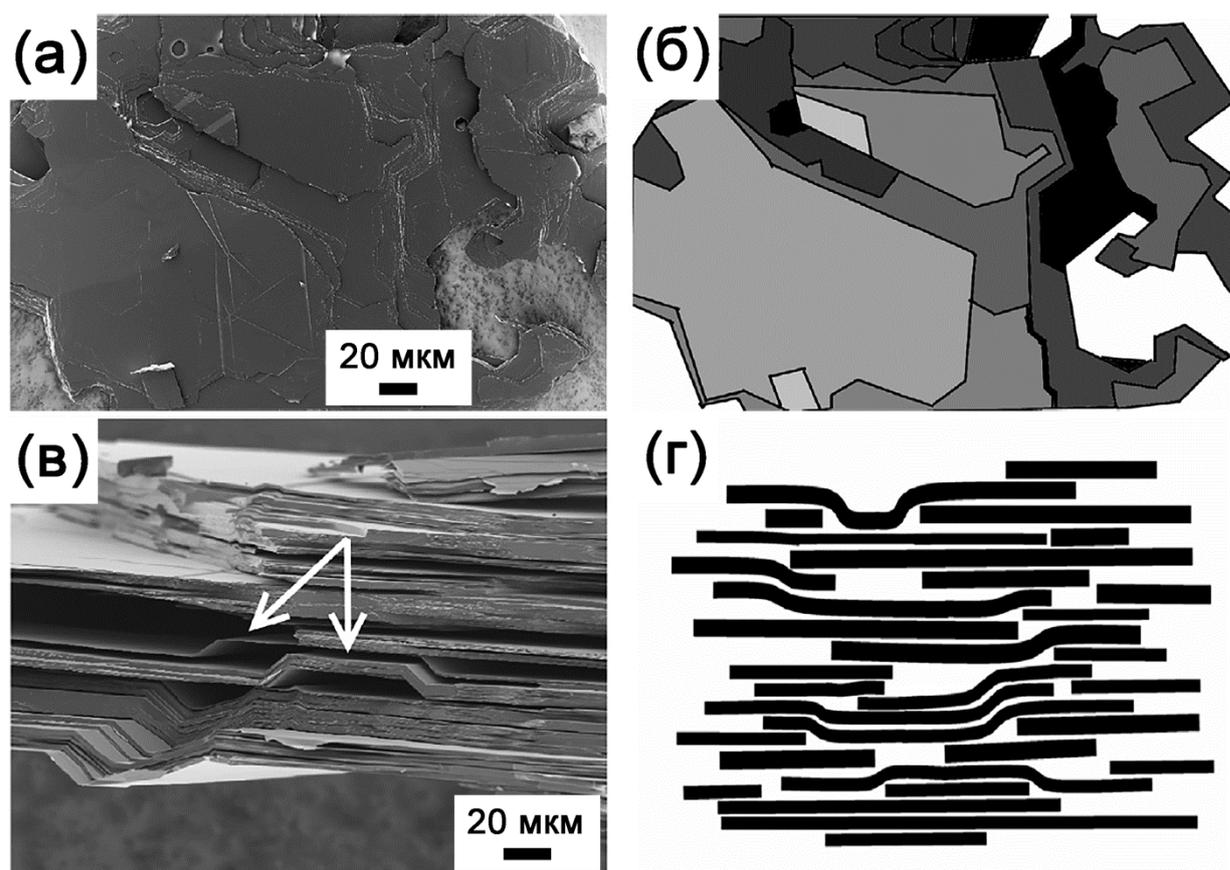
Исследование микроструктуры чешуйчатого графита с размером частиц 200-250 мкм было проведено в работе [27]. Для описания структуры была использована модель доменной структуры, ранее уже применявшаяся для описания процесса интеркалирования графита литием [28] и процесса окисления природного графита [29]. Согласно данной модели, методом РФА можно определить размеры когерентно дифрагирующих доменов как в направлении  $a$ - $b$ , так и в направлении  $c$  [30]. Данные размеры соответствуют средней ширине кристаллита  $L_a$  и средней высоте кристаллита  $L_c$  (рис 5 а). Частица графита в свою очередь состоит из совокупности данных кристаллитов (рис. 5 б) [31].



**Рис. 5.** Основная структурная единица кристалла (а) и доменная модель микроструктуры графита (б) [27].

На основании данных, полученных методами РФА и сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения в работе [27] была предложена модель микроструктуры отдельной чешуйки графита с учетом возможных дефектов. Отдельная чешуйка состоит из обособленных многоугольников (рис 6 а), которые составляют множественные протяженные слои графитовых пачек, как

схематически изображено на **рис. 6 б**, где увеличение яркости отмечает высоту сегмента. Все многоугольники содержат характерные углы  $120^\circ$ ,  $60^\circ$  и  $30^\circ$ . Каждая отдельная часть графитовой частицы связана с другими. Данная морфология может объясняться явлением комплексного роста кристалла при образовании чешуйки графита. Из-за возникновения дисклинаций (линейных дефектов, при которых нарушается осевая симметрия кристалла) и нестабильности рост кристаллов происходит с образованием макроспиралей, которые связывают всю структуру **рис. 6 в**, в то время как многоугольные сегменты образуются независимо. На схематичном изображении чешуйки графита на **рис. 6 г**, видна произвольная укладка блоков. Призматические угловые дислокации приводят к образованию щелевидных пор (**рис. 6 в**). Дефектные структуры в теле чешуйки (показано белыми стрелками) не имеют соответствующих поверхностей выше и ниже и существуют независимо внутри частицы.



**Рис. 6.** Многоугольная структура (а) и ее схематическое изображение (б); слоистая структура (в) и схематическое изображение связанных сегментов чешуйки графита с образующимися щелевидными порами (г) [27].

Сетки графитовых слоев в кристаллите графита в действительности всегда имеют конечные размеры. Данные сетки можно рассматривать как отдельные плоские, многоядерные ароматические макромолекулы, которые проявляют амфотерные свойства [13] и могут образовывать соединения как с донорами электронов, так и с их акцепторами. Данные соединения называются соединениями внедрения или интеркалированными соединениями графита.

*Интеркалированные соединения графита (ИСГ)* образуются в результате внедрения молекул и атомов в межслоевое пространство графита при определенных условиях. В данном классе соединений плоские углеродные сетки чередуются со слоями внедренного вещества, интеркалята, при этом происходит одновременный перенос заряда между углеродным слоем и интеркалятом.

Ароматический характер графитовых сеток в кристалле графита обуславливает амфотерные свойства графита. Таким образом, возможно образование соединений внедрения двух типов в зависимости от того, в каком направлении происходит перенос заряда – от интеркалята к углеродному слою или наоборот. К первому типу относятся соединения с электроположительными интеркалятами, ИСГ донорного типа, в которых интеркалят выступает в качестве донора электронов. Известны донорные ИСГ с щелочными ( $\text{LiC}_6$ ,  $\text{KC}_8$ ,  $\text{RbC}_8$ ,  $\text{CsC}_8$ ), щелочноземельными ( $\text{CaC}_6$ ,  $\text{SrC}_6$ ,  $\text{BaC}_6$ ) и редкоземельными ( $\text{EuC}_6$ ,  $\text{SmC}_6$ ,  $\text{YbC}_6$ ) металлами [32–34].

В ИСГ акцепторного типа интеркалят выступает в качестве акцептора электронов, который переходит с валентных связей графита. Акцепторные ИСГ в свою очередь делятся на группы в зависимости от химической природы интеркалята [35]: (1) сильные протонные кислоты, кислотные ангидриды и некоторые оксиды металлов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ); (2) галогениды ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , за исключением фтора) и интергалогениды; (3) галогениды металлов (хлориды, бромиды, фториды); (4) другие соединения металлов (например, нитраты) [36,37].

Характер связи между внедряемым веществом и углеродными атомами зависит от конкретного интеркалята. В зависимости от характера связи ИСГ можно классифицировать на две группы [38]. К первой группе, относятся соединения с

ковалентной связью: монофторид углерода и монофторид тетрауглерода [38–40], а также оксид графита [41]. В данных соединениях углеродные слои имеют волнообразную структуру из-за смены тригональной  $sp^2$  формы углеродной связи на тетрагональную ( $sp^3$ ) [38].

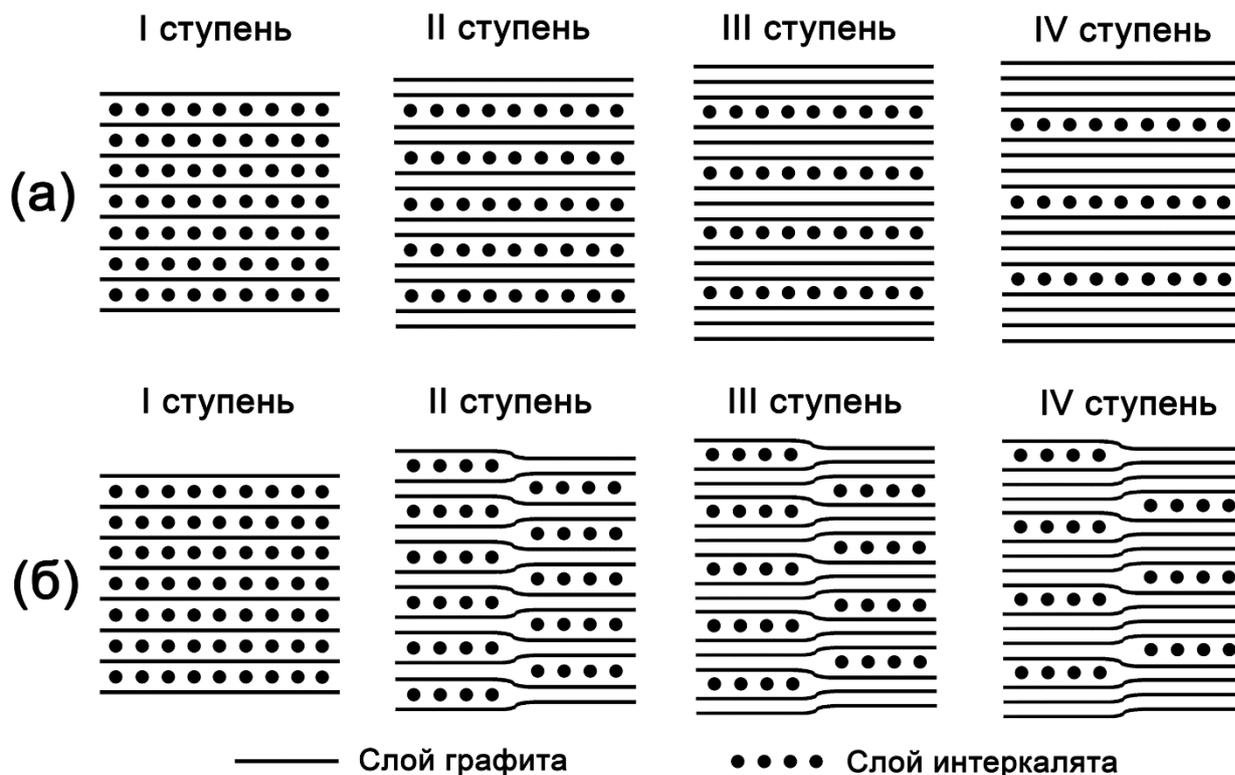
Ко второй группе, где связь частично ионная, относятся соединения, в которых в качестве интеркалята выступают нитрат-, сульфат-ионы, галогены и др. При этом степень ионности в соединениях этой группы может быть очень низкой. Более того, многие интеркаляты этой группы сохраняют молекулярный характер внутри углеродной решетки. Несмотря на то, что во многих соединениях этой группы связь характеризуется лишь малой долей ионности, для удобства классифицирования их относят к ионным ИСГ. Эти соединения имеют хорошо упорядоченную межслоевую структуру [38].

Особенностью процесса внедрения интеркалята в межслоевое пространство графита является его ступенчатость. Номеру ступени соответствует количество графитовых слоев между двумя слоями интеркалята. При этом по ходу синтеза ИСГ сначала образуются высшие ступени, а затем последовательно номер ступени может понижаться вплоть до первой, наиболее заполненной [42].

Данное строение объясняется тем, что энергия деформации графитовых слоев сведена к минимуму благодаря образованию протяженных кластеров интеркалята с одинаковым набором графитовых плоскостей между ними и равномерным их распределением по всей графитовой матрице. Таким образом, при вводе в графитовую матрицу определенного количества интеркалята энергия деформации системы будет понижена путем распределения всех молекул интеркалята между одинаковыми наборами графитовых плоскостей [42].

Первая модель ступенчатой структуры предполагала существование протяженных слоев интеркалята по всей длине кристалла (**рис. 7 а**). Но если предполагать, что интеркалят образует кластеры и номер ступени изменяется без скачкообразного перехода или поперечной диффузии интеркалята через графитовый слой внутри кристалла, а также без миграции вокруг графитового слоя по граням кристалла, то предложенная модель не может объяснить последовательный переход от ступени  $n+1$  к  $n$  без вышеописанных миграций интеркалята. Дюма и Герольд в 1969 году предложили доменную ступенчатую

модель (рис. 7 б), согласно которой интеркалят в кристалле графита образует двумерные кластеры конечных размеров, а не бесконечные протяженные слои, а переход от ступени  $n+1$  к  $n$  происходит за счет смещения слоев интеркалята в графитовой матрице [42].



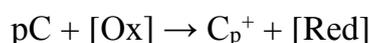
**Рис. 7.** Ступенчатая (а) и доменная ступенчатая (б) модель строения интеркалированных соединений графита [42].

Одной из основных характеристик кристаллической решетки ИСГ является период идентичности ( $I_c$ ), высота повторяющегося фрагмента вдоль кристаллографической оси  $c$ :  $I_c = d_i + (n-1) \cdot d_0$ , где  $d_i$  – толщина заполненного интеркалятом слоя,  $d_0 = 3,355 \text{ \AA}$  – межслоевое расстояние в графите,  $n$  – номер ступени [43].

Сам процесс интеркалирования согласно работе [44] может быть разделен на несколько стадий: (1) образование подвижных частиц в том случае, если фаза интеркалята отлична от среды, в которой непосредственно осуществляется транспорт; (2) транспорт интеркалята к поверхности образца; (3) адсорбция интеркалята на поверхности образца из среды, в которой осуществляется транспорт; (4) внедрение интеркалята в образец, которая в свою очередь включает образование участков внедрения, транспорт интеркалирующих частиц к данным

участкам (поверхностная диффузия) и перенос заряда между графитом и интеркалирующей частицей; (5) диффузия интеркалята через образец; (6) ступенчатая реакция внедрения. Стоит отметить, что лимитирующей стадией получения акцепторных ИСГ с кислотами является диффузия интеркалята в графитовой матрице.

Среди акцепторных соединений графита наиболее распространены соединения, образованные взаимодействием графита с кислотами Бренстеда. Особенностью внедрения интеркалята при образовании данных соединений является присутствие окислителя. Стадия химического внедрения интеркалята сопровождается двумя процессами [43]. Одним из них является окисление графитовой матрицы:



Другим - внедрение аниона интеркалята в межслоевое пространство графита:

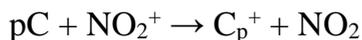


Наиболее распространенными и хорошо изученными акцепторными ИСГ являются соединения графита с азотной кислотой (нитрат графита) и серной кислотой (бисульфат графита) ввиду их относительно высокой стабильности. В работе [45] описывался процесс деинтеркаляции соединений графита  $C_{24n}^+A^-$  и была рассчитана его энтальпия. На основании данных расчетов был предложен следующий ряд стабильности ИСГ: перхлорат > бисульфат > нитрат > фосфат [45]. Ввиду большой распространенности нитрата и бисульфата графита, а также их широкого применения стоит рассмотреть их более подробно.

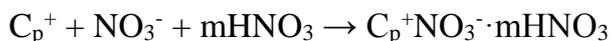
*Нитрат графита (НГ)* – соединение внедрения, образующееся при взаимодействии графита с азотной кислотой [46]. Характерной особенностью получения данного соединения является отсутствие необходимости в дополнительном окислителе. Еще в ранних работах, посвященных получению НГ [47,48], это объясняется тем, что азотная кислота сама по себе является сильным окислителем, ввиду образования в ее концентрированных растворах нитроний-катиона. Процесс интеркалирования азотной кислотой проходит по следующей схеме. Образование нитроний-катиона:



Окисление графитовой матрицы с образованием графитового макрокатиона:



Внедрение нитрат-аниона в графитовую матрицу:



Таким образом, азотная кислота является самовнедряющимся агентом, которая действует и как окислитель, и как интеркалят. Но окислительная способность азотной кислоты зависит от ее концентрации, ввиду увеличения равновесного потенциала при увеличении концентрации раствора, в частности от  $E_{Ag/AgCl} = 0,94 \text{ В}$  (50 %  $HNO_3$ ) до  $E_{Ag/AgCl} = 1,27 \text{ В}$  (98 %  $HNO_3$ ) [43,49]. При концентрациях ниже 75 % интеркалирования не происходит ввиду отсутствия в растворе нитроний-катионов. С ростом концентрации наблюдается уменьшение образующейся ступени нитрата графита. При концентрации  $HNO_3$  75% происходит образование V ступени НГ ( $I_c = 21,57 \text{ \AA}$ ), при 80% - IV ступени НГ ( $I_c = 17,92 \text{ \AA}$ ), при 83% - III ступени НГ ( $I_c = 14,66 \text{ \AA}$ ), при 98% - II ступени НГ ( $I_c = 11,27-11,19 \text{ \AA}$ ) [49]. Таким образом, варьируя концентрацию азотной кислоты можно получать НГ с заданным номером ступени.

*Бисульфат графита (БСГ)* - соединение внедрения, образующееся при взаимодействии графита с серной кислотой. В отличие от азотной, серная кислота даже в концентрированном 98% растворе не проявляет достаточной окислительной активности и не является самовнедряющимся агентом. Таким образом, интеркалирование графита серной кислотой может проходить только в присутствии сильных окислителей, таких как  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$  и т.д. [43,50,51].

В работах [52,53] было показано, что для достижения термодинамических условий синтеза определенной ступени БСГ необходимо использовать раствор химического окислителя в серной кислоте, окислительно-восстановительный потенциал которого соответствует потенциалу, необходимому для образования ИСГ той же ступени при анодном окислении. Каждой ступени БСГ соответствует определенный интервал потенциала ( $E_H$ , определенного относительно водородного электрода сравнения). Суммарная реакция для анодного окисления графита в растворе  $H_2SO_4$  выглядит следующим образом:



Данный потенциал можно рассматривать как потенциал реакции интеркалирования. Образованию первой ступени, например, соответствует потенциал  $E_H > 1,3$  В, и для её получения можно использовать растворы  $K_2Cr_2O_7$  и  $KMnO_4$  в 96%  $H_2SO_4$ , окислительно-восстановительные потенциалы которых, соответственно, составляют  $E(Pt, H_2/H_2SO_4) = 1,67$  В и  $E(Pt, H_2/H_2SO_4) = 1,88$  В. Второй ступени соответствует  $1,0 < E_H < 1,3$  В и для ее получения можно использовать раствор  $(NH_4)_2S_2O_8$  ( $E(Pt, H_2/H_2SO_4) = 1,20$  В). Ступени  $\leq III$  соответствует  $E_H < 1,0$  В [53]. Также, еще в одной работе [54] отмечается влияние количества окислителя и концентрации раствора  $H_2SO_4$  на окислительно-восстановительный потенциал, а следовательно, и на возможность образования той или иной ступени.

В одной из публикаций, посвященных получению ИСГ, исследовалось безокислительное внедрение ряда кислот в графитовую матрицу [55]. Были получены ИСГ с серной, фосфорной, метил-, этил-, пропилсульфоновыми, дихлоруксусной кислотами путем получения суспензии графита в данных кислотах и сушки до обезвоживания суспензии. Согласно РФА, толщина заполненного интеркалятом слоя в данных ИСГ составила 7,32 Å для ИСГ с  $H_3PO_4$ ; 7,9 Å для ИСГ с  $H_2SO_4$ ; 10,9 Å для ИСГ с  $RSO_3H$  ( $R = CH_3-, C_2H_5-, C_3H_7-$ ) и 15,1 Å для ИСГ с  $Cl_2CHCOOH$ . Авторы утверждают, что удержание данных молекул в графитовой матрице происходит за счет дипольного взаимодействия между интеркалятом и графитовым слоем, что подтверждают методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Следует также отметить, что вышеперечисленные методы получения акцепторных ИСГ с использованием окислителя относят к химическим методам синтеза. Также в качестве окислителя для получения ИСГ может выступать электрический ток при анодном окислении графитовой матрицы в растворе интеркалята в качестве электролита [56,57]. Данный метод относят к электрохимическим методам получения ИСГ. Он позволяет получать ИСГ заданного состава, варьируя количество электричества. При этом анодное окисление графита в растворе азотной кислоты позволяет получать нитрат графита I ступени в отличие от химического взаимодействия графита с дымящей азотной кислотой, при котором минимально возможной ступенью внедрения является

вторая [58,59]. Также известно электрохимическое получение ИСГ с серной кислотой [60,61]. Электрохимический синтез ИСГ можно осуществлять даже в разбавленных растворах кислот, но при этом не удастся зафиксировать строго определенную ступень ИСГ из-за одновременного процесса гидролиза ИСГ и его разложения.

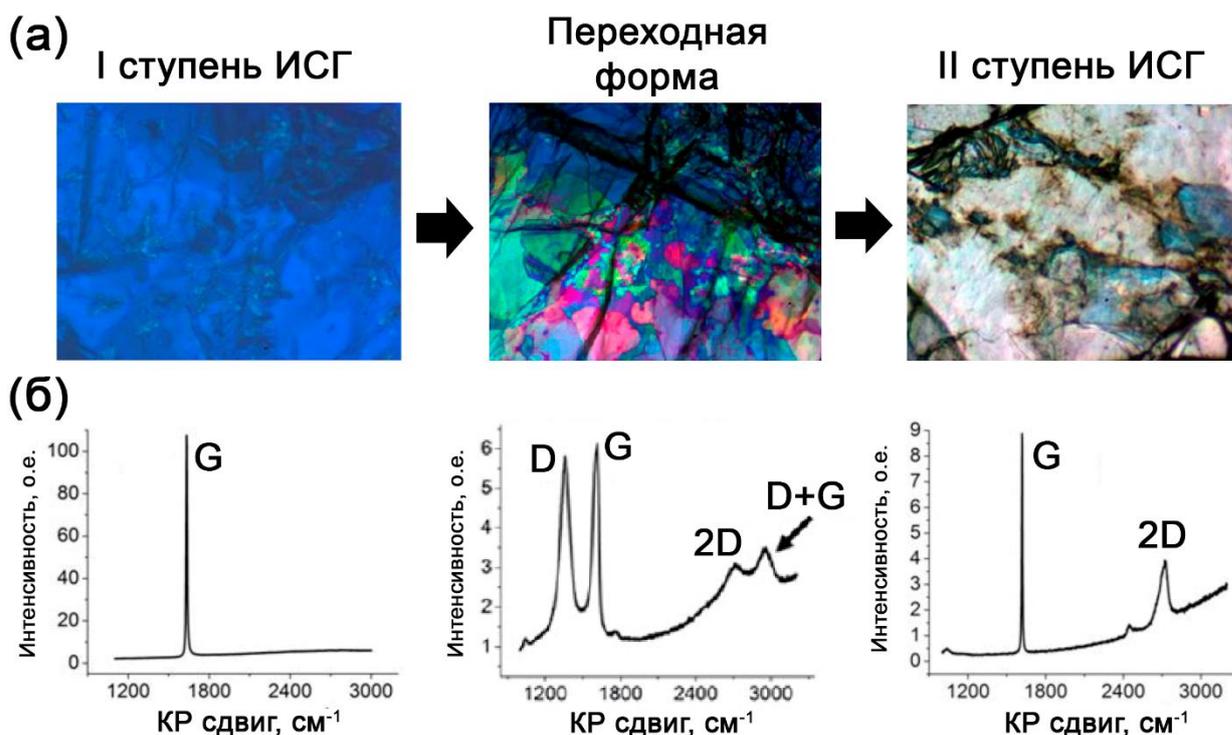
Таким образом, номер ступени ИСГ и глубина окисления графитовой матрицы определяется окислительно-восстановительным потенциалом раствора окислителя, концентрацией раствора интеркалята и количеством окисляющего агента, добавленного к раствору в соответствии со стехиометрией реакции.

Вследствие слабого взаимодействия интеркалята с графитовой матрицей акцепторные ИСГ достаточно нестабильны и могут подвергаться деинтеркаляции двумя способами: либо при нагревании с образованием терморасширенного графита, либо путем их гидролиза [62–65].

Если нагреть ИСГ до температуры, выше температуры терморазложения интеркалята, то происходит образование терморасширенного графита (другое распространенное название - пенографит) [65]. Но при этом выделяется смесь токсичных газов (оксиды азота, серы и др.), образующихся при термодеструкции интеркалята, поэтому данный способ получения терморасширенного графита мало распространен. Наиболее распространенным способом получения терморасширенного графита является терморасширение продуктов гидролиза ИСГ. Таким образом, гидролиз является важной промежуточной реакцией получения терморасширенного графита.

Была исследована начальная фаза протекания процесса деинтеркаляции бисульфата графита I ступени при постепенном медленном добавлении воды к ИСГ, в ходе которого наблюдалась деинтеркаляция ИСГ с уменьшением номера ступени до II [66]. В свете, отраженном бисульфатом графита I ступени, присутствует только синий цвет. Для БСГ II ступени диапазон пропускания смещается в длинноволновую область, поэтому он отражает уже весь видимый спектр [67]. Благодаря тому, что БСГ I ступени имеет синюю окраску, а БСГ II ступени по цвету соответствует исходному графиту (серый с металлическим блеском), достаточно легко наблюдать переход от I к II ступени в ходе гидролиза с помощью оптического микроскопа (**рис. 8 а**).

Процесс перехода от I к II ступени БСГ сопровождается механической деформацией чешуйки, которая проявляется как волна, движущаяся по поверхности образца. Данный процесс происходит через переходную форму. Таким образом, в начале постепенного перехода появление промежуточной фазы I+II ступени добавляет красный оттенок к синему цвету при смещении диапазона пропускания (рис. 8 а) [66].



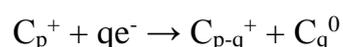
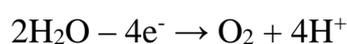
**Рис. 8.** Процесс деинтеркаляции ИСГ с уменьшением номера ступени от I до II: изображения оптического микроскопа (а) и спектры КР (б) [66].

Спектры комбинационного рассеяния данных образцов БСГ I и II ступени характеризовались присутствием только G пика. В то же время, на спектре переходной формы наблюдалось возникновение D пика, относящегося к дефектам графитовой матрицы (рис. 8 б). Авторы связывают появление D пика не с постоянными структурными дефектами, которых не возникает при переходе (процесс обратимый и углерод остается в  $sp^2$ -гибридизированном состоянии), а с изгибами графеновых слоев на границах домена ИСГ. При этом D пик не возникает в равновесном состоянии существования той или иной ступени, а появляется только при движении интеркалята в графитовой матрице, что приводит к образованию так называемой псевдоаморфной переходной формы [66]. Таким

образом, при постепенном добавлении небольшого количества воды происходит обратимый переход с понижением номера ступени ИСГ.

При добавлении большого избытка воды к ИСГ происходит необратимый гидролиз. Данный процесс сопровождается образованием *окисленного графита (ОГ)* – нестехиометрического аддукта деинтеркалирования ИСГ. Структура окисленного графита остается планарной, хотя и состоит из достаточно дефектной гексагональной решетки с межплоскостным расстоянием 3,37-3,42 Å [43].

В ходе гидролиза молекулы интеркалята диффундируют из графитовой решетки. Но в ОГ остается некоторое количество остаточной кислоты и воды в межкристаллитном пространстве и на дефектах графитовой матрицы [62,68]. При гидролизе вода функционирует и как восстановитель, частично восстанавливая положительно заряженную графитовую матрицу с выделением кислорода:



При этом активный кислород взаимодействует с остаточной положительно заряженной графитовой матрицей и происходит образование кислородосодержащих групп на поверхности графитовой сетки. Происходит локальное переокисление графитовой матрицы в местах сосредоточения дефектов в исходном графите [69]. В данных местах образуются окисленные участки с кислородосодержащими группами, зажатые между участками с кристаллической структурой графита. Таким образом, окисленный графит обладает аналогичной слоистой структурой графита, но в ОГ графитовая сетка содержит кислородосодержащие группы (-C-OH, -C=O, -COOH) [70].

В работе [62] были изучены структурные изменения при синтезе окисленного графита из нитрата графита II ступени, путем его гидролиза. Фазовый состав данного образца ОГ представлял собой смесь графита ( $d_{002} = 3,36 \text{ \AA}$ ) и нитрата графита VIII ступени ( $I_c = 31,30 \text{ \AA}$ ), что подтверждает неполную деинтеркаляцию на протяжении гидролиза НГ II ступени. Также происходит незначительное повреждение графитовой решетки, в силу ее окисления с образованием С-О связей. Об этом можно судить по уменьшению размеров кристаллитов вдоль оси *c* окисленного графита (55 нм) по сравнению с исходным

природным графитом (70 нм). В этой же работе [62] проводили электрохимический синтез ИСГ путем анодной поляризации графита в 60 %  $\text{HNO}_3$  с его последующим гидролизом. В данном случае происходит уже заметное расщепление кристаллитов ОГ вдоль оси  $c$ , размеры которых составляют 7 нм.

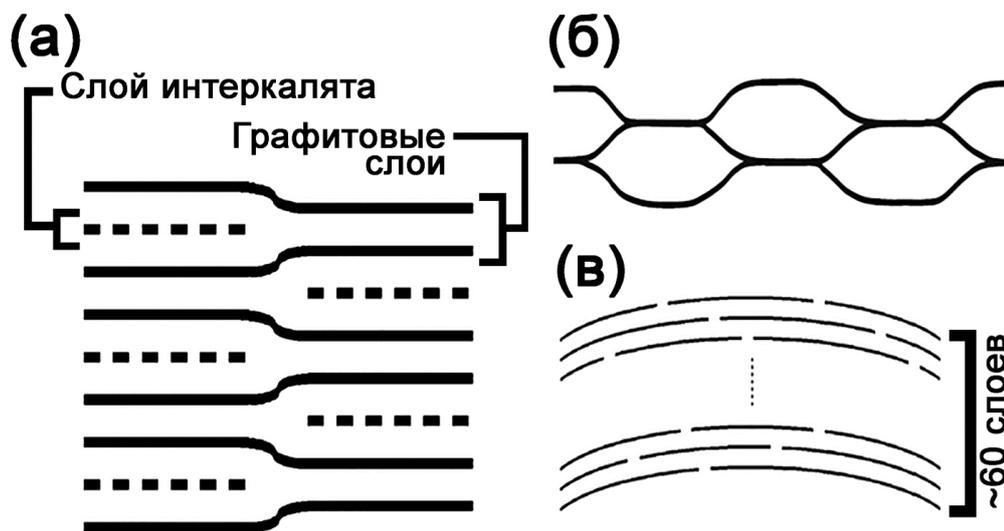
Таким образом, окисленный графит является промежуточным продуктом при получении терморасширенного графита, на структуру и свойства которого значительно влияют способ получения и состав исходного ИСГ.

### **I.1.2. Терморасширенный графит и графитовая фольга**

*Терморасширенный графит (ТРГ)* – углеродный материал с кристаллической структурой графита, но отличающийся от него морфологией, размером кристаллитов и их расположением в отдельной частице. Структура ТРГ характеризуется значительной степенью разделения в пространстве части графитовых пачек. ТРГ получают путем термообработки интеркалированных соединений графита или окисленного графита [71]. Разделение графитовых пачек происходит при резком нагреве, термоударе, под действием диспергирующего давления выделяющихся газов, образующихся при испарении и разложении молекул остаточного интеркалята, разложении кислородосодержащих групп и при испарении воды. При этом происходит расширение исходной частицы ИСГ или ОГ в несколько сотен раз вдоль оси  $c$  [72].

Как уже отмечалось выше, структура ИСГ рассматривается с точки зрения доменной слоистой структуры, как совокупность многочисленных участков с деформацией углеродных слоев (**рис 9 а**). Выделяющиеся при резком нагреве газы создают локальное давление в данных участках, что приводит к их расширению с образованием своеобразных углеродных ячеек (**рис. 9 б**) [71,73].

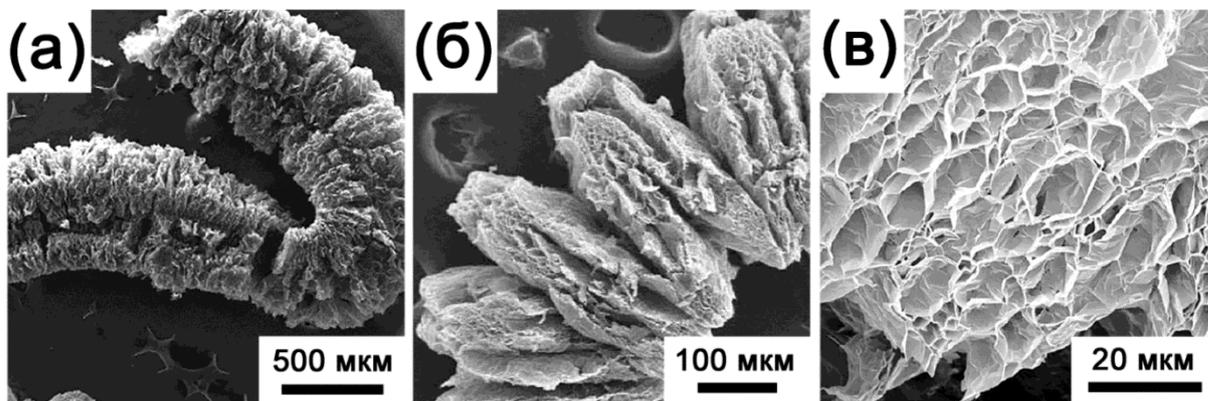
Терморасширение сопровождается сдвигом графитовых слоев. Скольжение углеродных слоев относительно друг друга позволяет стенке ячейки растягиваться при расширении доменного участка. Таким образом, при терморасширении образуется ячеистая структура, в которой каждой ячейке соответствует пространство с стенкой из нескольких десятков графитовых слоев. В работе [74] отмечалось, что в случае терморасширения бисульфата графита, данная стенка содержит около 60 углеродных слоев и её толщина составляет около 20 нм (**рис. 9 в**).



**Рис. 9.** Совокупность доменных участков в структуре ИСГ (а), ячейки TRГ, образующиеся при терморасширении ИСГ (б) и стенка одной ячейки TRГ, состоящая из графитовых слоев (в) [71].

Частицы графита в среднем имеют и толщину меньшую в десять раз, чем диаметр. Как отмечалось выше, значительное диспергирующее давление приводит к тому, что частица графита терморасширяется, образуя червеобразную частицу TRГ (**рис. 10 а**), длина которой в несколько сотен раз превосходит толщину исходной пластинки графита, в то время как диаметр практически не меняется.

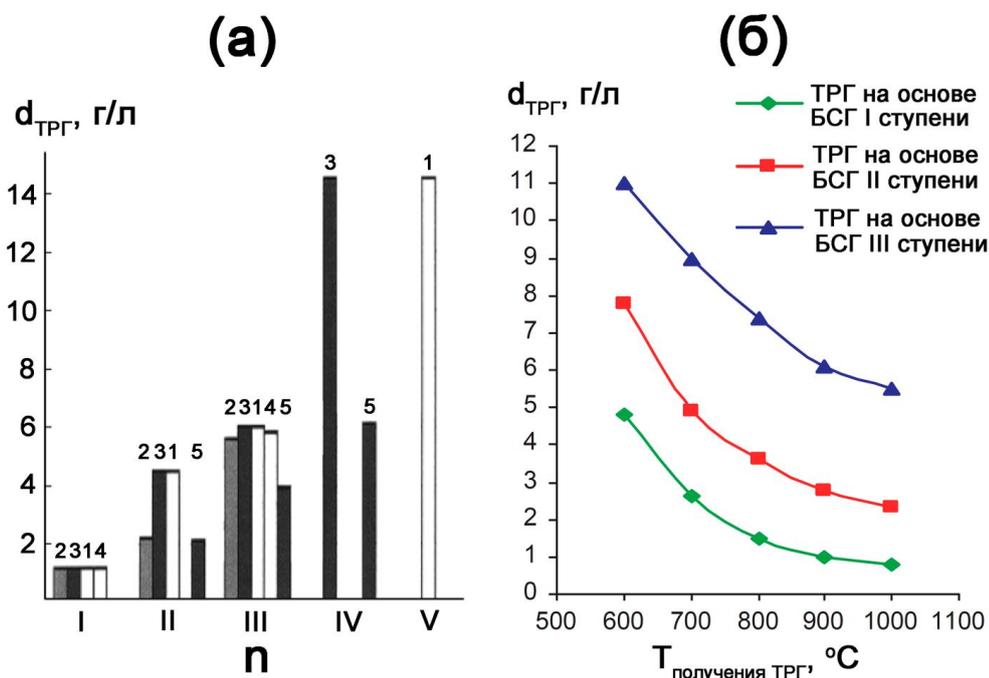
Структура такой червеобразной частицы может быть рассмотрена в трех разных масштабах: частица сама по себе (**рис. 10 а**), плоские шары, «баллоны», из которых состоит данная частица (**рис. 10 б**) и переплетенные графитовые пачки, образующие ячейки (**рис. 10 в**), которые уже были рассмотрены выше [71,75].



**Рис. 10.** Структура TRГ с позиции червеобразных частиц (а), плоских шаров («баллонов») (б), углеродных ячеек (в) [71,75].

Таким образом, при терморасширении происходит значительное диспергирование исходной графитовой частицы. На морфологию частицы и степень расширения ТРГ оказывают влияние как тип синтеза ИСГ (химический, электрохимический), тип внедряемого интеркалянта ( $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $K$ ) [76–78], номер ступени ИСГ, используемый окислитель, так и температура получения терморасширенного графита.

Одними из основных характеристик ТРГ, по которым можно судить о степени его диспергирования, являются насыпная плотность ТРГ ( $d_{ТРГ}$ , г/л), отношение массы неспрессованного ТРГ к занимаемому им объему и удельная поверхность ( $s_{уд}$ ,  $m^2/г$ ). Насыпная плотность закономерно уменьшается с уменьшением номера ступени исходного ИСГ (рис. 11 а) и с ростом температуры терморасширения (рис. 11 б), одновременно с этим, увеличивается удельная поверхность ТРГ, полученного при более высокой температуре на основе ИСГ меньших ступеней (таблица 1) [1,43] Значения удельной поверхности ТРГ на основе разных ступеней БСГ и полученных при разных температурах варьируются от 10 до 80  $m^2/г$ .

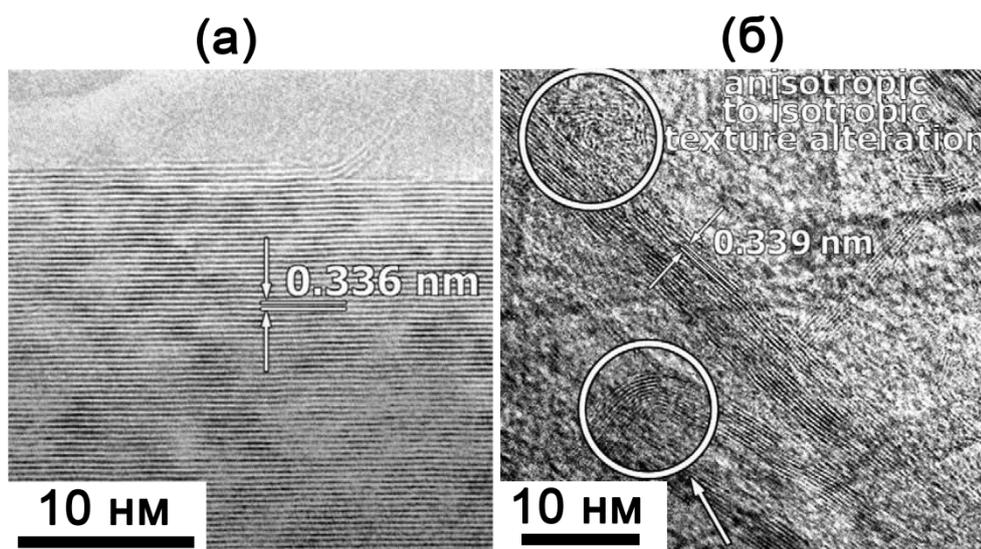


**Рис. 11.** Зависимость насыпной плотности ТРГ от номера ступени (n) исходного бисульфата графита (а), полученного электрохимическим способом (1) и с использованием окислителей:  $K_2Cr_2O_7$  (2), олеум (3)  $KMnO_4$  (4),  $HNO_3$  (5). Зависимость насыпной плотности ТРГ от температуры терморасширения (б) [1,43].

**Таблица 1.** Зависимость удельной поверхности ТРГ от номера ступени ИСГ и температуры терморасширения [1].

Номер ступени исходного БСГ	Удельная поверхность ТРГ, м <sup>2</sup> /г		
	900 °С	1100 °С	1300 °С
I	20,7	64,4	77,3
II	17,6	41,9	69,2
III	12,2	23,6	56,3
IV	7,9	16,7	45,6

Ряд изменений по сравнению с исходным графитом претерпевает не только морфология ТРГ, но и его микроструктура. В работе [62] методом просвечивающей электронной микроскопии было показано, что кристаллическая ТРГ на основе нитрата графита II ступени соответствует кристаллической графита и представлена графитовыми пачками с межплоскостным расстоянием  $d_{002} = 0,336$  нм (рис. 12 а). Однако, толщина данных пачек (размер кристаллитов вдоль оси  $c$ ,  $L_c$ ) заметно меньше, чем у исходного графита (70 нм), и составляет 30 нм.



**Рис. 12.** Изображение ПЭМ микроструктуры ТРГ на основе нитрата графита II ступени (а) и электрохимического нитрата графита (б) [62].

В противоположность вышеописанному образцу, анодная поляризация графита в растворе 60 %  $\text{HNO}_3$  при электрохимическом синтезе ОГ и его терморасширение, приводят к образованию дефектной структуры ТРГ, представленной графитовыми пачками, толщиной 5-10 нм с межплоскостным расстоянием  $d_{002} = 0,339$  нм, покрытыми тонким слоем аморфного углерода толщиной  $\sim 1$  нм (рис. 12 б) [62]. Увеличение глубины окисления графитовой

матрицы электрохимического ОГ приводит к значительному увеличению дефектности полученного ТРГ и образованию аморфного углерода в его структуре, о чем также можно судить по увеличению интенсивности D пика на спектре комбинационного рассеяния данного образца.

В работе [79] изучалась микро- и мезопористая структура ТРГ на основе гидролизованного НГ II ступени и электрохимического ОГ. Как объем микропор ( $V_{mic}$ ), так и объем мезопор ( $V_{mes}$ ) для ТРГ на основе электрохимического ОГ превосходил данные значения для ТРГ на основе НГ II ступени (**таблица 2**). ТРГ на основе электрохимического ОГ обладал также заметно большей удельной поверхностью -  $92 \text{ м}^2/\text{г}$ , чем образец ТРГ, в основе получения которого лежал синтез НГ II ступени. В то же время, значения среднего радиуса мезопор образцов ТРГ были близки и составляли  $\sim 2 \text{ нм}$  (**таблица 2**). Таким образом, глубина окисления графитовой матрицы ОГ, которая достигается при химическом и электрохимическом способе влияет не только на кристаллическую структуру ТРГ, но и на его пористую структуру.

**Таблица 2.** Удельная поверхность и пористые характеристики ТРГ на основе НГ II ступени и электрохимического ОГ [79].

Образец	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{mic}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{mes}$ , см <sup>3</sup> /г	$r$ , нм
ТРГ на основе НГ II ступени	0,0020	45	0,02	0,1	2,2
ТРГ на основе электрохимического ОГ	0,0015	92	0,05	0,3	1,9

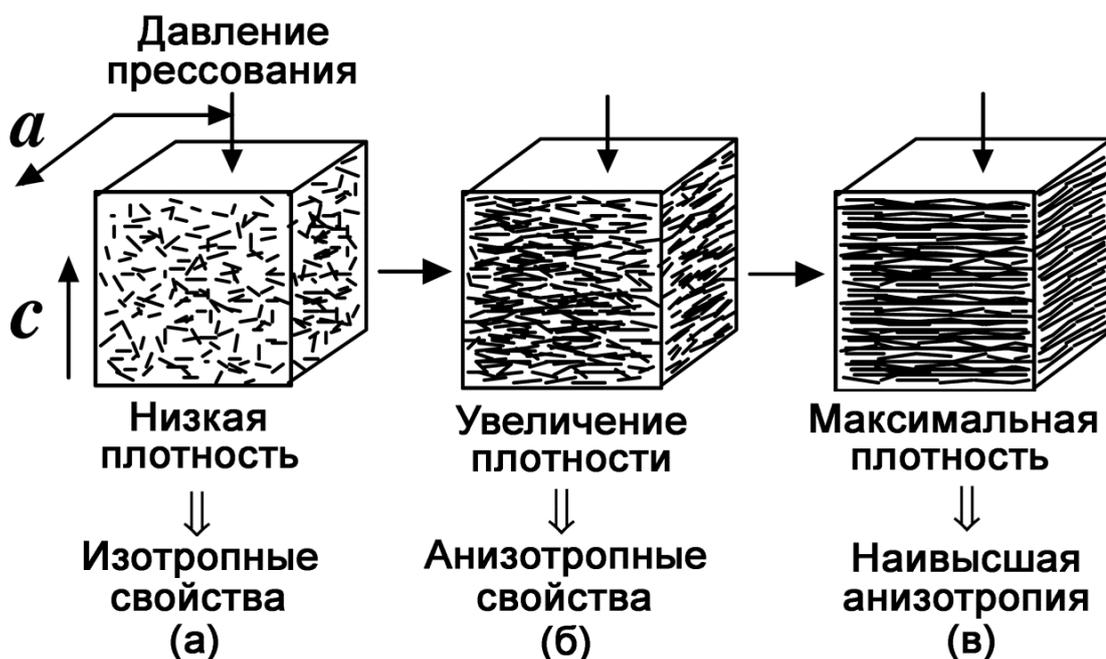
Так как образование ТРГ, сопровождается диспергированием исходной графитовой матрицы и увеличением площади его поверхности по сравнению с исходным графитом, существует возможность прессования ТРГ без какого-либо связующего в графитовую фольгу [1,2].

*Графитовая фольга (ГФ)* - механически прочное изделие, получаемое путем прессования ТРГ в компакты различной формы и плотности, которые сохраняют многие свойства исходного графита.

Так как непрессованный ТРГ представляет собой рыхлый материал, состоящий из высокопористых червеобразных частиц, его пористость можно разделить на два типа. Внешняя пористость соответствует порам в промежутках

между извилистыми частицами ТРГ, в то время как внутренняя пористость соответствует порам, расположенным непосредственно в каждой частице, т.е. внутри ячеек и между разориентированными графитовыми пачками. [80]. По мере прессования материала частицы ТРГ сближаются друг к другу, однако объем внешних и внутренних пор не начинает сокращаться одновременно. Предполагается, что при прессовании выше определенной плотности частицы сближаются и деформируются с одинаковой скоростью. Одновременно с увеличением плотности возрастает и гомогенность материала [80].

Прессование червеобразных частиц ТРГ вызывает упорядочение графитовых пачек в материале в направлении, перпендикулярном приложенному давлению (рис. 13). В начале прессования червеобразные частицы постепенно перестраиваются в пространстве, но остаются разориентированы относительно друг друга (рис. 13 а).

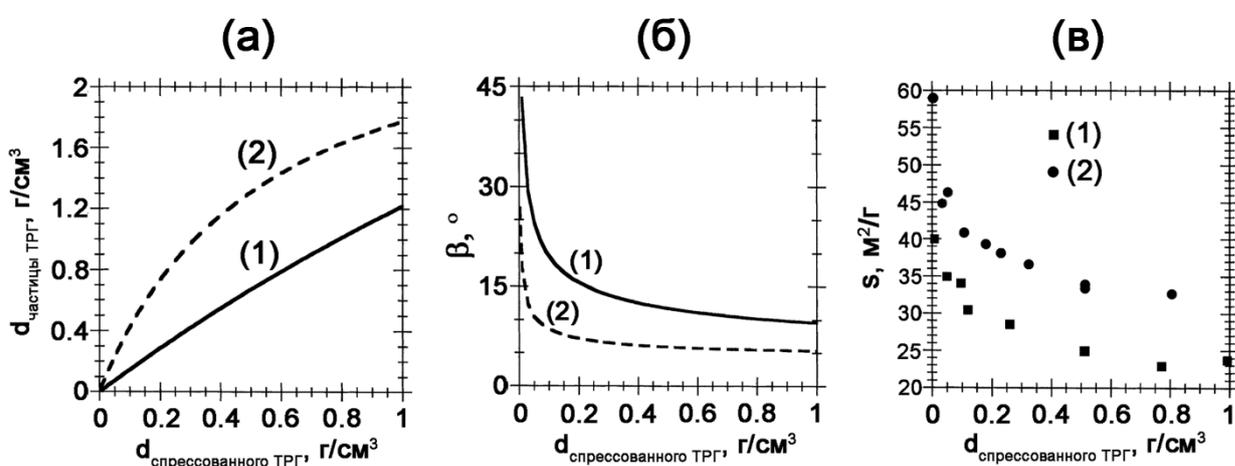


**Рис. 13.** Схематическое изображение процесса прессования ТРГ [81].

Отдельные чешуйки графита проявляют анизотропные свойства из-за своей слоистой структуры, данные свойства проявляются и в образцах спрессованного ТРГ. Например, увеличение электропроводности [81] и теплопроводности [82] вдоль направления расположения графитовых слоев в терморасширенном графите в сравнении с перпендикулярным направлением. Материал остается изотропным ниже граничной плотности, при которой червеобразные частицы начинают сближаться и сцепляться друг с другом. Анизотропия свойств начинает

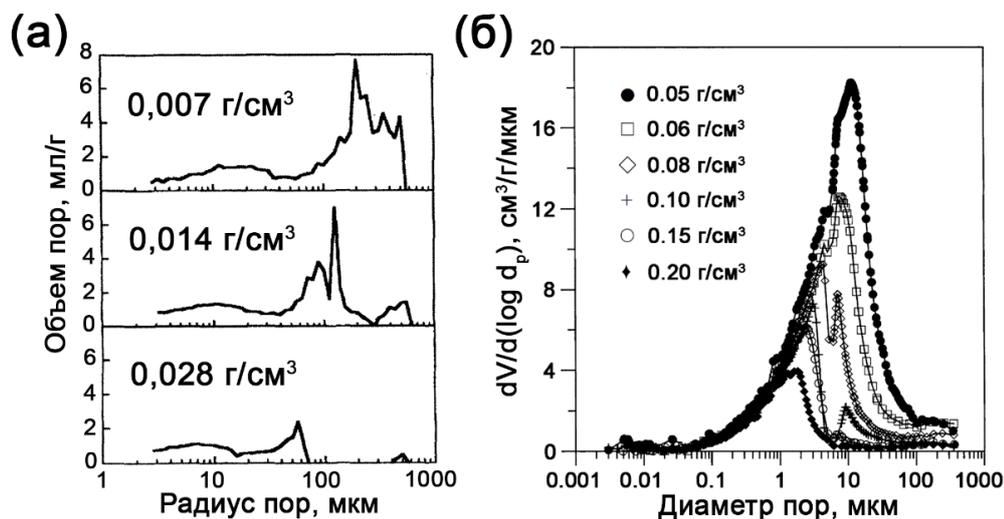
проявляться выше этой критической плотности и должны возрастать по мере дальнейшего прессования (рис. 13 б, в) [75,80,81].

В работе [83] отмечается, что с увеличением плотности компакта ТРГ, а следовательно, и с увеличением плотности частицы ТРГ (рис. 14 а), уменьшаются углы разориентации между графитовыми пачками внутри частицы (рис. 14 б). Число контактов между данными пачками значительно возрастает, при этом уменьшается удельная поверхность данных компактов с ростом их плотности (рис. 14 в). Данные зависимости исследовались для двух разных образцов ТРГ с насыпной плотностью  $7,5 \cdot 10^{-3}$  и  $2,6 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> (соответственно, (1) и (2) на рис. 14).



**Рис. 14.** Зависимость плотности частицы ТРГ (а), угла разориентации графитовых пачек (б) и удельной поверхности (в) от плотности компакта ТРГ [83].

При прессовании ТРГ также происходит уменьшение общего объема пор и их среднего размера. Согласно IUPAC поры делятся по размерам на микропоры (< 2 нм), мезопоры (~ 2-50 нм) и макропоры (> 50 нм) [84]. ТРГ является преимущественно макропористым материалом. ТРГ с плотностью 0,007 г/см<sup>3</sup> содержит большое количество открытого пространства между частицами и размер его пор варьировался в пределах 200-600 мкм, при этом объем пор составлял 87 см<sup>3</sup>/г. [85]. При увеличении плотности до 0,014 г/см<sup>3</sup> размер пор уменьшается примерно до 100 мкм, а при увеличении – до 0,028 г/см<sup>3</sup>, размер пор составляет менее 70 мкм (рис. 15 а). При этом объем пор снижался до 28 см<sup>3</sup>/г.



**Рис. 15.** Распределения пор по размерам для образцов ТРГ с различной насыпной плотностью (а) [85] и для образцов спрессованного ТРГ (б) [86].

При прессовании образца ТРГ до плотности от 0,05 до 0,2 г/см<sup>3</sup> происходит сокращение среднего размера пор от 9 до 1 мкм [86]. С увеличением плотности наблюдается постепенный переход от внешней пористости между частицами ТРГ с средним диаметром от 10 до 7 мкм (для образцов с плотностью менее 0,15 г/см<sup>3</sup>) к внутренней пористости с средним диаметром от 5 до 1 мкм. Этим двум видам пористости соответствуют два пика на графике распределения пор по размерам (рис. 15 б), из которого видно, что внешняя пористость ТРГ исчезает при плотности, выше 0,1 г/см<sup>3</sup>. Для образца с плотностью 0,2 г/см<sup>3</sup> достаточно большая доля пор лежит в диапазоне от 0,1 до 0,5 мкм. При прессовании до данной плотности происходит уменьшение открытой пористости от 96 до 82 % при увеличении закрытой пористости от 2 до 9 %.

В тоже время, при прессовании ТРГ до плотности 0,1 г/см<sup>3</sup> объем мезопор компакта практически не меняется и составляет ~ 0,1 см<sup>3</sup>/г [79]. Объем мезопор сохраняется на уровне ~ 0,1 см<sup>3</sup>/г даже при прессовании ТРГ до плотности графитовой фольги 1 г/см<sup>3</sup>, т.е. мезопористая структура ТРГ слабо зависит от плотности его прессования [79].

Таким образом, при прессовании терморасширенного графита в графитовую фольгу наблюдается закономерное уменьшение макропористости и среднего размера пор компакта с увеличением его плотности. При этом условия получения ГФ определяют особенности ее структуры на каждом этапе синтеза. Структура конечной графитовой фольги, в свою очередь, может оказывать значительное

влияние на её газотранспортные свойства – возможность диффузии газа через открытые сквозные поры ГФ.

### **I.1.3. Материалы на основе терморасширенного графита, содержащего примеси и добавки**

Содержание примесей в графитовой фольге может быть обусловлено их содержанием в исходном природном графите. Природный чешуйчатый графит, может содержать до 10-20 % минеральных примесей (Si, Al, Fe, Mg, Ca и др.) [87]. Обычно графит извлекается из руды в виде порошка посредством последовательных процессов ее измельчения, очистки путем флотации и химической очистки с использованием NaOH или смешанного раствора HCl/HF. После очистки флотацией чистота графита составляет 85-94 мас.%, после химической очистки более 99 мас.% [4].

Существует множество работ, посвященных внесению различных добавок в терморасширенный графит и получению материалов на его основе с целью придания им новых функциональных свойств. Условно добавки, которые вносятся в ТРГ и ГФ, можно поделить на три группы в зависимости от типа и цели. К первой группе относятся углеродные добавки для получения углерод-углеродного композитного материала, в частности, модификация поверхности графитовой фольги пироуглеродом с целью контроля пористости и придания новых свойств поверхности [88,89]. Ко второй группе относится модификация ТРГ и конечной графитовой фольги различными антиокислительными добавками (чаще всего соединениями фосфора или бора), увеличивающими устойчивость графитовой фольги к окислению кислородом воздуха [2,90,91]. К третьей группе можно отнести модификацию материалов на основе ТРГ различными металлами и их соединениями с целью придания пористому графитовому материалу каталитических или магнитных свойств [92,93]. Таким образом, состав материалов на основе ТРГ не ограничивается графитом, а может также включать соединения различных металлов и неметаллов, которые могут оказывать значительное влияние на газотранспортные свойства материала.

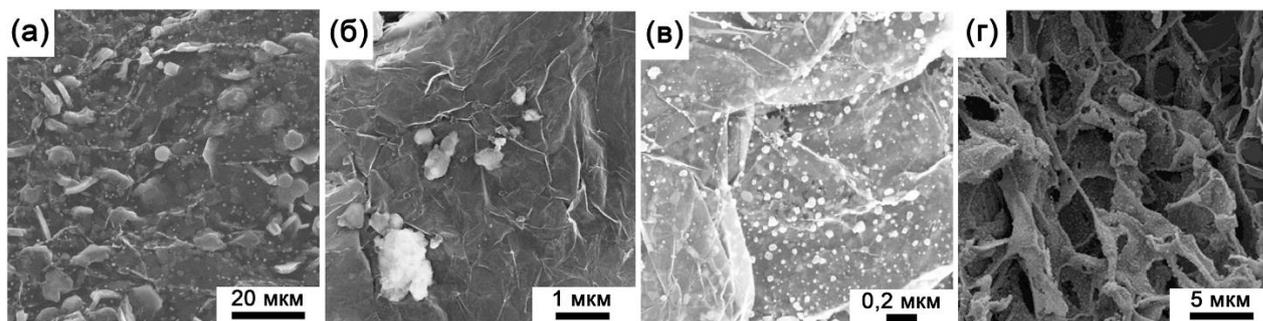
Стоит также отметить, что рассматриваемые в данном разделе работы, связанные с модификацией ТРГ железосодержащими фазами, имеют цель придать ТРГ магнитные свойства, что позволяет использовать ТРГ в качестве магнитного

сорбента нефти и нефтепродуктов [93,94]. Сам по себе ТРГ обладает высокой сорбционной способностью по отношению к жидким углеводородам. 1 г ТРГ способен сорбировать до 80 г нефти, при этом сорбция осуществляется за несколько минут [95–98]. Сорбционные свойства, а также гидрофобность поверхности ТРГ, позволяют рассматривать его в качестве материала для устранения нефтяных разливов. Однако применение ТРГ в больших масштабах представляет определенные сложности. В условиях изменчивых погодных условий морских или океанических пространств, наличия ветров, волн такие недостатки ТРГ, как легкость, хрупкость и ломкость, являются существенными. Для уменьшения влияния внешних факторов, а также облегчения сбора ТРГ с водной поверхности, целью ряда работ было придание магнитных свойств путем введения железосодержащих фаз, которые позволяют удалять ТРГ с сорбированной нефтью с водной поверхности при помощи магнитного поля.

Введение железосодержащей фазы в ТРГ возможно на каждой из стадий получения: получение ИСГ акцепторного типа с  $\text{FeCl}_3$  путем газофазного внедрения, его последующее терморасширение с образованием ТРГ с  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (**рис. 16 а**) [99]; электрохимический синтез ОГ в растворе соли железа, либо пропитка ОГ на основе ИСГ с  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе соли железа с последующим терморасширением и образованием ТРГ, содержащего  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (**рис. 16 б, в**) [93,94,100]; осаждение соли железа непосредственно на поверхность ТРГ золь-гель методом [101]. Во всех трех случаях возможна стадия восстановления железосодержащей фазы на поверхности ТРГ до  $\alpha\text{-Fe}$  или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в токе водорода или метана. Также в работе [102] проводилось осаждение феррита кобальта на поверхность ТРГ из раствора, содержащего нитрат железа и кобальта. Феррит кобальта образовывал протяженные агломераты размером несколько десятков микрон на поверхности частиц ТРГ (**рис. 16 г**).

Оптимальным способом введения соединений металлов является метод пропитки ОГ с последующим его вспениванием, т.к. он, с одной стороны, позволяет получить достаточно равномерное распределение соединения металла на поверхности ТРГ и получить частицы достаточно малого размера (**рис. 16 в**), с другой стороны, является наименее трудоемким [94,100]. Характерной

особенностью данного метода является возможность варьирования размера частиц и их количества в зависимости от концентрации пропиточного раствора.



**Рис. 16.** Поверхность железосодержащих ТРГ, полученных при терморасширении ИСГ с  $\text{FeCl}_3$  (а), терморасширении электрохимического ОГ (раствор электролита  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) (б) и ОГ, пропитанного в растворе  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , (в); поверхность ТРГ полученного при пропитке в растворе соли (г) [102].

Методом пропитки ОГ и его последующего вспенивания можно получать ТРГ, модифицированный не только соединениями железа. В литературе известны примеры получения ТРГ, модифицированного  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  при вспенивании ОГ, пропитанного, соответственно, в растворах  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  [103,104]. Таким образом, данный метод является довольно универсальным для получения металлосодержащего ТРГ.

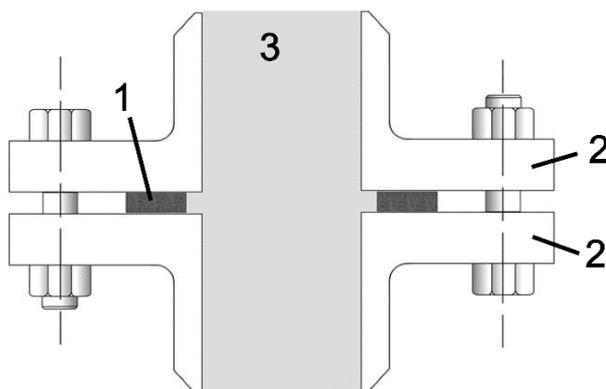
## **I.2. Газотранспортные свойства уплотнительных и мембранных материалов**

### **I.2.1. Герметичность, газопроницаемость и газоразделение**

Герметичность – это способность материала препятствовать газовому или жидкостному обмену между средами, разделенными данным материалом. Герметичность характеризуется величиной газопроницаемости, не превышающей определенного предельного значения [105]. Газопроницаемость представляет собой поток газа, движущегося через материал под действием градиента химического потенциала [106].

Для определения герметичности материала измеряется количество газа, которое он пропускает, т.е. уровень утечки. Самой распространенной средой для исследования уровня утечки является азот [105,107,108]. Преимуществом использования данного газа для определения эффективности уплотнения является быстрое достижение стационарных условий, легкость измерения скорости потока,

незначительное взаимодействие с материалом уплотнения и незначительный эффект температурных колебаний на скорость утечки.



**Рис. 17.** Уплотнение (1), зажатое между двумя поверхностями (2), предотвращающее утечку среды (3) [109].

Уплотнение представляет собой материал, который предотвращает утечку среды, будучи зажатым между двумя неподвижными элементами (**рис. 17**) [109]. Для предотвращения утечки среды уплотнение должно быть способно заполнять любые неровности сопряженных поверхностей, которые оно герметизирует, в то же время, уплотнение должно быть достаточно упругим, что препятствует его ползучести в рабочих средах.

Существуют две наиболее распространенные группы материалов, из которых изготавливают уплотнения [110]. К первой группе относятся полимерные материалы, которые могут использоваться в качестве уплотнений сами по себе, а также в сочетании с различными волоконными наполнителями [111–113]. При этом проницаемость полимеров значительно выше, чем металлов. Среди самых распространенных эластомерных уплотнительных материалов можно выделить следующие: бутилкаучук [114], этилен-пропиленовые [115], нитрильные [116], силиконовые [117], бутадиен-стирольные каучуки [118], фторкаучуки [119], неопрен [120], политетрафторэтилен (фторопласт) [121].

Полимерные уплотнительные материалы обладают такими преимуществами, как простота в использовании, упругость, способность заполнять неровности герметизируемых поверхностей, небольшая величина поджатия. Самым существенным недостатком данных материалов является низкая химическая устойчивость в присутствии углеводородов и их паров. Также данные материалы

обладают низкой термической устойчивостью, и их использование ограничено в температурном пределе до ~ 200-300 °С [122,123].

Ряд отраслей, таких как ядерная энергетика, высокотехнологичные производства, включающие применение высокого вакуума и экстремальных температур и давлений, требуют использования металлических уплотнений. Таким образом, ко второй группе уплотнительных материалов относятся металлические материалы [109,124,125].

В качестве металлических уплотнений используются материалы на основе меди, серебра, стали и сплавов титана [110,126–129]. Основные высокотехнологичные отрасли, такие как полупроводниковые и аэрокосмические, требуют использования легких металлических уплотнительных материалов, в качестве которых наиболее распространен алюминий [109].

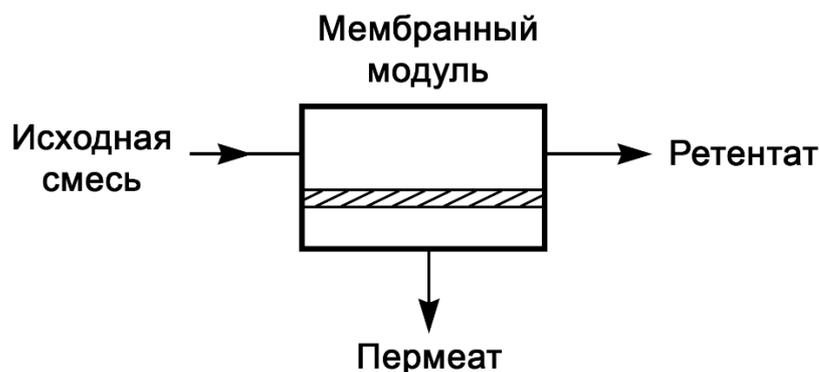
Металлические уплотнения характеризуются значительно меньшей проницаемостью в сравнении с полимерными и чаще всего применяются при температуре выше 250 °С, также их используют, когда давление газа слишком высоко для применения полимерных уплотнений. При этом металлические уплотнения могут выдерживать температуру до 1000 °С и давление до 100 бар [110,126] и обладают низким уровнем проницаемости для большинства газов [130]. К одному из главных недостатков металлических уплотнений относятся низкая упругость, что значительно затрудняет их использование, т.к. требуется большая сила поджатия для того, чтобы материал заполнял дефекты и неровности уплотняемых поверхностей, а также очень высокая цена и сложность производства [124,131].

Ни один материал не стоит рассматривать как абсолютно непроницаемый. Газ проникает через непористые полимеры, и некоторые газы, в частности, водород, проникают через металлы [105]. Как было отмечено выше, герметичность различных материалов определяется их газопроницаемостью. Наиболее широко процессы газопереноса в различных классах материалов изучены в рамках исследований, касающихся мембранного газотранспорта [106,132]. В мембранных процессах применяются материалы для разделения газовых смесей, а также материалы, обладающие барьерными свойствами. Необходимость контроля газопроницаемости привела к более детальному изучению влияния условий и

химии процесса получения на газопроницаемость и механизм газопереноса для данных материалов, а также влиянию на данные механизмы структуры материала. Поэтому далее будут рассматриваться многие явления, изучаемые именно в рамках исследований, связанных с мембранной технологией.

Мембрана представляет собой селективно-проницаемый барьер между двумя фазами [132]. По существу, мембрана является не более чем дискретным тонким слоем, который регулирует или ограничивает проникание химических веществ, входящих с ней в контакт. Этот слой может быть гомогенным, т.е. полностью равномерным по составу и структуре, либо химически или физически гетерогенным, например, содержащим поры конечного диаметра или состоящим из разных слоистых структур. В случае газоразделения сырьевая газовая смесь при повышенном давлении подается над поверхностью мембраны, которая селективно пропускает один из компонентов исходной смеси. При этом получают два потока: пермеат – вещество, прошедшее через мембрану, и ретентат – вещество, не прошедшее через мембрану (**рис. 18**) [106,132].

По своей структуре мембраны делятся на непористые, к которым относятся плотные полимерные и металлические мембраны, и пористые, к которым относятся керамические, цеолитные и углеродные мембраны [133,134].



**Рис. 18.** Схематическое изображение мембранного процесса газоразделения [106].

Математическое описание диффузии в материалах основано на утверждении, что движущие силы давления, концентрации, температуры и электрического потенциала взаимосвязаны и что общая движущая сила, вызывающая диффузию вещества через материал, представляет собой градиент химического потенциала [106].

Газопроницаемость в плотных полимерных материалах описывается моделью растворения-диффузии [106]. Согласно данной модели, в процессе газопереноса вещество растворяется в мембранном материале и затем диффундирует через материал в направлении падения градиента концентрации [106,135,136]. В данном случае поток газа через материал описывается законом диффузии Фика:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}$$

Где  $J_i$  – скорость переноса компонента  $i$  или поток, через единицу площади мембраны,  $dc_i/dx$  – градиент концентрации компонента  $i$ ,  $D_i$  – коэффициент диффузии, который характеризует подвижность отдельной молекулы. Концентрации растворенного газа связаны с парциальными давлениями по закону Генри, поэтому существует линейная связь между концентрацией внутри мембраны и парциальным давлением вне мембраны через коэффициент растворимости. Теперь уравнение потока можно записать следующим образом:

$$J_i = D_i S_i (p_0 - p_h)/h$$

где  $p_0$  - давление на входе в мембрану ( $x = 0$ ), где концентрация газа в полимере  $c_0$ ,  $p_h$  - давление на выходе мембраны ( $x = h$ ), где концентрация газа в полимере  $c_h$ ,  $h$  – толщина мембраны,  $S$  – константа растворимости газа в мембране. Произведение коэффициента диффузии на растворимость называется коэффициентом проницаемости [136,137]:

$$P = D_i S_i = J_i h / (p_0 - p_h)$$

В полимерных мембранах разделение различных компонентов смеси напрямую зависит от их относительных скоростей переноса через мембрану, которые определяются их диффузией и растворимостью в мембранном материале [135]. На диффузию и растворимость газов, в свою очередь, влияют кинетические диаметры молекул газа и конденсируемость газа: увеличение проницаемости происходит с уменьшением диаметра:  $\text{H}_2$  (2,89 Å) >  $\text{CO}_2$  (3,30 Å) >  $\text{O}_2$  (3,46 Å) >  $\text{N}_2$  (3,64 Å) >  $\text{CH}_4$  (3,87 Å) >  $\text{C}_3\text{H}_8$  (4,30 Å) и с ростом конденсируемости газа, которая зависит от температуры кипения:  $\text{H}_2\text{O}$  (373 K) >  $\text{C}_3\text{H}_8$  (231 K) >  $\text{CO}_2$  (195 K) >  $\text{CH}_4$  (112 K) >  $\text{H}_2$  (20 K) >  $\text{O}_2$  (90 K) >  $\text{N}_2$  (77 K), хотя водород и выбивается из этой зависимости из-за увеличения его проницаемости за счет малого кинетического диаметра [135].

Металлы обладают минимальной проницаемостью по отношению к большинству газов, исключением является проницаемость по отношению к водороду [130]. Достаточно широко изучен процесс переноса водорода посредством растворения-диффузии в металлических материалах [138]. Проницаемость водорода через металлическую, в частности палладиевую, мембрану проходит посредством диссоциации и ионизации водорода до  $H^+$  при контакте с поверхностью мембраны, его диффузии на другую сторону и восстановления и рекомбинации протона до молекулы водорода с последующей его десорбцией в газовую фазу [139]. Данный механизм позволяет отделять водород от других газов с чрезвычайно высокой селективностью при температурах 300-600 °С. Отделение водорода может происходить и на ряде других металлов, включая тантал, ниобий, ванадий, никель, железо, медь, кобальт и платина. Чистые Nb, V и Ta превосходят Pd по величине проницаемости, но имеют тенденцию к образованию оксидных пленок, которые пассивируют растворение водорода в материале [139,140].

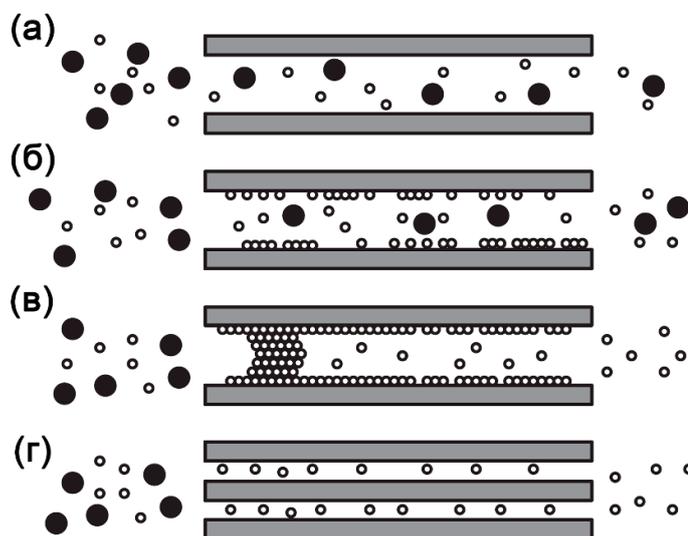
Выше отмечалось, что и полимерные, и металлические материалы обладают рядом преимуществ и недостатков. В отдельную группу как уплотнительных, так и мембранных материалов выделяют углеродные материалы, к которым относится и гибкая графитовая фольга [106,141]. Углеродные материалы сочетают в себе преимущества полимерных и металлических материалов. Углеродные материалы, при использовании их в качестве уплотнений, сочетают гибкость и пластичность, они имеют более высокий модуль упругости и меньшее относительное удлинение при разрыве в сравнении с полимерными материалами, при этом способны заполнять дефекты и неровности уплотняемой поверхности [133,142]. С другой стороны, углеродные материалы применимы для процессов в широком диапазоне температур (от - 270 до 450 °С на воздухе и до 2000 °С в вакууме) и давлений (до 40 МПа) и стабильны в присутствии агрессивных сред, органических паров или растворителей, неокисляющих кислот и оснований.

Однако, практически все углеродные материалы являются пористыми, и критическую роль на газотранспортные свойства оказывает их пористая структура [106,142]. Таким образом, следует подробнее рассмотреть особенности газопереноса в пористых углеродных материалах.

## 1.2.2. Газоперенос в пористых углеродных материалах

Газопроницаемость в случае пористых материалов во многом определяется диаметром пор, в зависимости от которого может быть реализован тот или иной механизм диффузии газа через поры [106,133,139]. При диаметре пор от 0,1 до 10 мкм газ проникает через поры мембраны посредством пуазейлевского потока; при диаметре пор меньше 0,1 мкм осуществляется кнудсеновская диффузия газа через поры (рис. 19 а). С уменьшением размера пор и с увеличением сорбируемости газа возрастает вклад в газоперенос диффузии адсорбированного газа по поверхности пор - поверхностной диффузии, а также капиллярной конденсации газа в поре (рис. 19 б, в). Если диаметр пор  $< 4 \text{ \AA}$ , газоперенос осуществляется посредством молекулярного просеивания (рис. 19 г).

Таким образом, в зависимости от размера пор будет меняться и механизм газопереноса в углеродном материале, в зависимости от которого различают углеродные материалы с кнудсеновской диффузией, углеродные молекулярные сита и адсорбционно-селективные углеродные мембраны, в которых решающую роль имеет не только соотношение диаметров пор и размера молекулы газа, но и сорбируемость газа в углеродной матрице.



**Рис. 19.** Возможные механизмы потока газа через поры: кнудсеновская диффузия (а), поверхностная адсорбция (б), капиллярная конденсация (в) и молекулярное просеивание (г) [139].

**Молекулярное просеивание.** В случае когда диаметр микропор материала сопоставим с размерами молекул газа ( $< 4 \text{ \AA}$ ), поры начинают разделять газы согласно эффекту молекулярного просеивания (рис. 19 г) [106]. Был установлен

кинетически-статистический механизм, ответственный за высокую селективность по отношению к разделяемым газам [143]. Согласно данной модели, каждое сужение поры вносит вклад в общую вероятность того, что молекула пройдет через весь слой материала, включающий несколько сужений.

Углеродные молекулярные сита – пористые твердые тела, образующиеся при пиролизе термореактивных полимеров, размеры пор которых сопоставимы с диаметром диффундирующих молекул газа [142,144–147]. Получение данных углеродных материалов включает несколько этапов: выбор прекурсора, получение полимерной матрицы, предварительная обработка, пиролиз/карбонизация и постобработка. Самым важным из данных этапов является стадия пиролиза, на которой производят термообработку прекурсора (обычно в диапазоне 500-1000 °С) в вакууме или инертной атмосфере. На протяжении данной стадии образуется микропористая структура углеродной матрицы. Углеродные мембраны с заданной газопроницаемостью можно получить карбонизацией или пиролизом подходящего углеродсодержащего материала, такого как термореактивные резины, каменный уголь, пек, а также прекурсоров на основе полиимида, полиакрилонитрила, фенольных резин, поливинилиденхлорида, фенолформальдегида, целлюлозы и др. Таким образом, размеры пор углеродных молекулярных сит, которые определяют газопроницаемость материала, зависят как от структуры органического прекурсора, так и от химических процессов, протекающих в ходе пиролиза [147,148].

***Поверхностная адсорбция.*** При диаметре пор ниже 100 Å в газопроницаемость начинают вносить вклад поверхностная адсорбция и диффузия [106,133,146]. Молекулы сорбированного газа подвижны и могут двигаться по стенкам пор в процессе поверхностной диффузии через материал согласно закону Фика (**рис. 19 б**).

В случае смеси, состоящей из конденсирующихся и неконденсирующихся газов, адсорбция конденсирующегося газа может замедлять движение неконденсирующегося газа [133,139]. Если адсорбция увеличивается при увеличении парциального давления конденсирующегося газа или при снижении температуры, достаточно большое количество конденсирующегося газа адсорбируется по причине капиллярной конденсации в порах мембраны,

полностью блокируя прохождение неконденсирующегося газа через мембрану (рис. 19 в).

Адсорбционно-селективные углеродные мембраны – мембраны, разделение газов на которых происходит за счет различия их адсорбируемости в материале. Данный тип мембран способен селективно отделять слабо сорбируемые газы (He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др.) от адсорбируемых газов, таких как NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, хлорфторуглеводороды, углеводороды (C<sub>2+</sub>) и др. [149,150]. Адсорбционно-селективные мембраны состоят из углеродного слоя с микропорами, несколько шире, чем в углеродных молекулярных ситах. Диаметр данных пор составляет 5-7 Å.

Данный тип материалов может быть получен посредством карбонизации полимерного прекурсора с получением углеродного молекулярного сита с малым диаметром < 4 Å и последующей окислительной обработкой кислородом воздуха для увеличения диаметра пор [151,152]. Таким образом, до окислительной обработки данный материал разделяет молекулы газа в соответствии с разницей их кинетических диаметров. Например, значение идеальной селективности разделения CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (соответствующий диаметр 3,3/3,64 Å) углеродного молекулярного сита на основе фенольной смолы новолачного типа до обработки составляет 38, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (3,3/3,8 Å) – 120, при этом материал не пропускает молекулы углеводородов (УВ) с кинетическим диаметром > 4 Å [151]. После окислительной обработки наблюдается увеличение идеальной селективности пары УВ/N<sub>2</sub> до 4, при этом разделения вышеперечисленных пар газов не происходит. Для смеси газа с составом УВ/N<sub>2</sub> = 50/50 мол% наблюдается значительное увеличение реальной селективности (фактора разделения) с ростом цепи УВ для н-бутана. Более того, при исследовании смеси, состоящей из н-бутана, УВ C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и азота, с ростом концентрации более сорбируемого вещества, например, бутана и пропана, уменьшались проницаемости менее сорбируемых газов. Такое увеличение объясняется адсорбцией бутана и пропана в порах углеродной матрицы, что препятствует прохождению менее сорбируемых газов через данные поры. Стоит также отметить значительное увеличение проницаемости несорбируемых газов с ростом температуры даже до 100°C, в то время как проницаемость сорбируемых

газов, в частности углеводородов падает, что приводит к уменьшению значения селективности практически на порядок [152].

**Кнудсеновская диффузия.** Если размер пор в материале более 0,1 мкм, прохождение газа через поры описывается как вязкостной поток подчиняющийся закону Пуазейля [106,153]. При уменьшении размера пор ( $< 0,1$  мкм), их диаметр становятся меньше, чем средняя длина свободного пробега молекул газа [106]. В этом случае диффундирующие молекулы газа чаще сталкиваются со стенками пор, чем с другими молекулами. Движение газа через пористый материал в этом случае описывается как кнудсеновская диффузия. Переход от вязкостного потока к кнудсеновской диффузии характеризуется числом Кнудсена, которое равно отношению средней длины свободного пробега молекулы газа ( $\lambda_g$ ) к характеристическому размеру пор ( $w_p$ ) [133,154,155]:

$$K_n = \lambda_g / w_p$$

В случае малых чисел Кнудсена  $K_n < 0,1$  движение газа через пористый материал описывается вязкостным потоком. Для переходного режима движения газа через материал, который сочетает вязкостной и молекулярный потоки, характерны числа Кнудсена в интервале  $0,1 < K_n < 10$ . В случае, когда число Кнудсена становится больше 10, кнудсеновская диффузия становится преобладающей в газопереносе через пористый материал [155].

Плотность изотермического свободномолекулярного потока, или кнудсеновского потока  $J_k$ , через пористый материал (если справедливы законы идеального газа) имеет следующий вид:

$$J_k = \frac{2w_p\beta_k}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_r}} \cdot \frac{(p_o - p_h)}{RT \cdot h}$$

И соответствующая газопроницаемость равна:

$$Q_k = \varepsilon \cdot \frac{4w_p\beta_k}{3} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi M_r \cdot RT}} \cdot \frac{1}{h}$$

где  $M_r$  – молекулярная масса молекулы газа,  $J_k$  – поток,  $w_p$  – размер пор,  $h$  – длина пор,  $p_o$  и  $p_h$  – давления газов в начале поры ( $x = 0$ ) и в конце поры ( $x = h$ ),  $\varepsilon$  – пористость материала,  $\beta_k$  – безразмерный множитель, который выражает влияние геометрии пор и закон отражения молекул от стенки.

При кнудсеновской диффузии столкновения молекул друг с другом редки, так что молекулы газа движутся независимо друг от друга. Следовательно, если различные молекулы в газовой смеси движутся с различной скоростью, возможно разделение (рис. 19 а). Из вышеприведенного уравнения следует, что газопроницаемость газа  $i$  через материал при кнудсеновской диффузии пропорциональна  $1/\sqrt{M_i}$ . Идеальная селективность разделения материалом двух газов  $i$  и  $j$  ( $\alpha_{i/j}$ ), равная отношению газопроницаемости газа  $i$  к газопроницаемости газа  $j$ , пропорциональна квадратному корню отношения молекулярной массы газа  $j$  ( $M_j$ ) к молекулярной массе газа  $i$  ( $M_i$ ) (закон Грэма) [106]:

$$\alpha_{i/j} = \sqrt{M_j/M_i}$$

В работе [156] было предложено использование углеродного материала на основе карбонизованного поливинилиденхлорида для отделения водорода в процессе парогазовой конверсии монооксида углерода. В случае кнудсеновской диффузии проницаемость водорода примерно в 3,7 раза выше, чем у монооксида углерода и азота. При этом углеродный материал способен работать в необходимых для этого процесса условиях (от 300 до 500 °С и 20 атм) в присутствии водяных паров и примесей  $H_2S$ .

Как видно, значительное влияние на газопроницаемость различных материалов, от непористых полимерных и металлических до пористых углеродных, оказывает их состав и структура, зависящая от способа получения и обработок (химических и физических), осуществляющихся в ходе синтеза. Варьируя условия получения можно оказывать значительное влияние на газопроницаемость материала, и соответственно, на его эффективность в качестве уплотнения.

Углеродные материалы на основе углеродных молекулярных сит и адсорбционно-селективных углеродных мембран и особенности газотранспорта в них широко изучены в рамках исследований, связанных с мембранной технологией, однако углеродные материалы на основе полимерных прекурсоров обладают достаточно высокой проницаемостью и не подходят для их использования в качестве уплотнений. Кроме того, процесс карбонизации и пиролиза полимерного прекурсора негативно влияет на гибкость материала, которая необходима для изготовления уплотнительных изделий.

С другой стороны, достаточно широкое распространение как в качестве газоразделительных мембран и селективных перегородок, так и в качестве уплотнительных материалов, получили материалы на основе графита, которым не присущи недостатки углеродных материалов, полученных путем пиролиза полимеров. Проницаемость графитовых материалов может варьироваться в очень широких пределах, поэтому следует подробнее рассмотреть особенности газотранспорта в данном подклассе материалов.

### **I.2.3. Газоперенос в материалах на основе графита**

Целью ряда работ, связанных с газопроницаемостью графита, было определить проницаемость водорода при высоких температурах через пористую структуру графита [157,158]. При исследовании графита с кажущейся плотностью  $1,91 \text{ г/см}^3$  и средним диаметром пор  $0,1 \text{ мкм}$  проницаемость по водороду и аргону описывалась кнудсеновским потоком и отношения проницаемостей  $\text{H}_2$  и  $\text{Ar}$  составляло  $\sim 5$ , что близко к теоретическому  $Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{Ar}} = \sqrt{M_{\text{Ar}}/M_{\text{H}_2}} = 4,5$  [159]. При этом исследование зависимости проницаемости от температуры показало, что она пропорциональна  $1/\sqrt{T}$  при увеличении температуры от  $15$  до  $710 \text{ }^\circ\text{C}$ , что также является подтверждением кнудсеновского механизма диффузии.

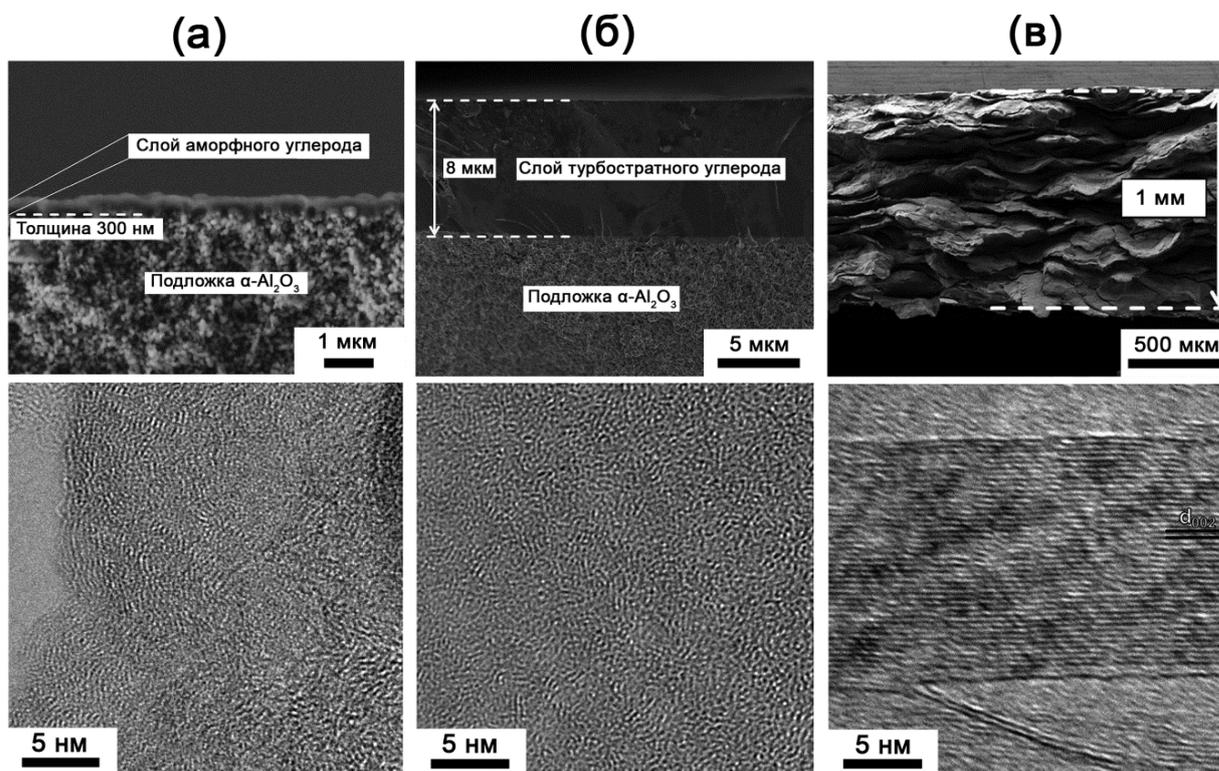
В ряде публикаций рассматривается движение газа в графитовом материале на молекулярном уровне [160,161]. Утверждается, что молекулы водорода могут двигаться в микрополостях межкристаллитного пространства графита путем адсорбции на дефектах и разорванных связях структуры графита [160]. Адсорбция на основании графитовой плоскости энергетически невыгодна. Энергетически выгодные участки адсорбции лежат на границах по периметру плоскостей на дефектах боковых граней кристаллитов [161]. Приняв аналогию с адсорбцией из газовой фазы, можно сказать, что молекулы постоянно движутся по поверхности адсорбента. Таким образом, величина скорости диффузии может значительно отличаться в зависимости от различий в структуре графита. Разные методы получения графита и различия в конечной структуре приводят к различиям и в размерах микрополостей, в которых водород может двигаться.

Ограниченное количество публикаций посвящено исследованию газотранспортных свойств и особенностям газоразделения в графитовых материалах. В одной из публикаций спрессованная сажа была использована для

отделения аммиака от таких газов как водород, гелий и азот [162]. Поскольку сорбция  $\text{NH}_3$  значительно превосходила сорбцию других газов, данная мембрана показывала чрезвычайно высокое значение селективности отделения аммиака – до 1000 - при температуре 233 К.

В работе [163] предлагается использование графитовой мембраны для отделения водорода от углекислого газа и паров воды в процессе парового риформинга этанола:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$  при температурах  $< 400$  °С. Палладиевые мембраны деградируют под действием углеводородов, а углеродные молекулярные сита не работают, поскольку кинетический диаметр водорода (2,9 Å) больше, чем у воды (2,6 Å). В качестве мембраны в данной работе выступал чешуйчатый графит спрессованный под действием давления  $\sim 390$  МПа. Полученные селективности разделения пар газов  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  составили соответственно 5 и 12 при 200 °С. Стоит отметить, что селективность разделения  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  только немного выше теоретической  $Q_{\text{H}_2}/Q_{\text{CO}_2} = \sqrt{M_{\text{Ar}}/M_{\text{CO}_2}} = 4,7$ , в то время как селективность отделения  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  достаточно высока из-за адсорбции воды в порах графитовой матрицы. Также, полученные компакты графита обладали ярко выраженной анизотропией проницаемости: газопроницаемость в направлении параллельном плоскости расположения графитовых частиц в 25 раз превосходила проницаемость в перпендикулярном направлении. [163].

Проводились исследования углеродных мембран на основе графита и различных форм углерода для селективного отделения водорода из бинарных и тройных реакционных смесей  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2/\text{этанол}$  в качестве модельных систем для биоэтанолового парового риформинга [164]. Были изучены газотранспортные свойства мембраны, состоящей из слоя аморфного углерода, полученного путем физического осаждения из паровой фазы (PVD) (**рис. 20 а**), мембраны, состоящей из турбостратного углеродного слоя, полученного пиролизом нанесенного на носитель органического полимера (**рис. 20 б**), и мембраны на основе кристаллического графита, полученной путем прессования графитовых частиц (**рис. 20 в**).



**Рис 20.** Изображение СЭМ среза и изображение ПЭМ микроструктуры мембран на основе аморфного углерода (а), турбостратного углерода (б) и графита (в) [164].

В случае бинарной смеси  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , все углеродные мембраны обладали высокой селективностью отделения водорода. В случае тройной смеси  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  мембраны на основе аморфного и кристаллического углерода обладали более высокой селективностью по водороду [164]. Увеличение пропускания водорода по отношению к пару связано с гидрофобным характером данных углеродных матриц. Турбостратная углеродная мембрана предпочтительно отделяет пар ( $\text{H}_2\text{O}$ ) от тройной смеси, транспорт которого осуществляется путем селективной поверхностной диффузии. Также авторы утверждают, что сочетание различных форм углерода в одной мембране может привести к получению материала для отделения водорода при риформинге этанола с значением селективности отделения  $\text{H}_2$  от других газов до 20.

Еще в одной работе [165], посвященной исследованию газотранспортных свойств нанографита с толщиной графитовых пачек  $\sim 7$  нм, отмечается значительная селективность отделения водорода от  $\text{CO}_2$  (более 135) и  $\text{O}_2$  (более 1000). В данном случае, авторы предполагают, что такая высокая селективность отделения водорода связана со слоистой структурой нанографита, содержащей множество протяженных каналов, в которых водород отделяется от других газов.

Таким образом, на газотранспортные свойства графитового материала могут влиять ряд структурных особенностей, таких как содержание различных углеродных форм и размер графитовых пачек, а также гидрофильность поверхности.

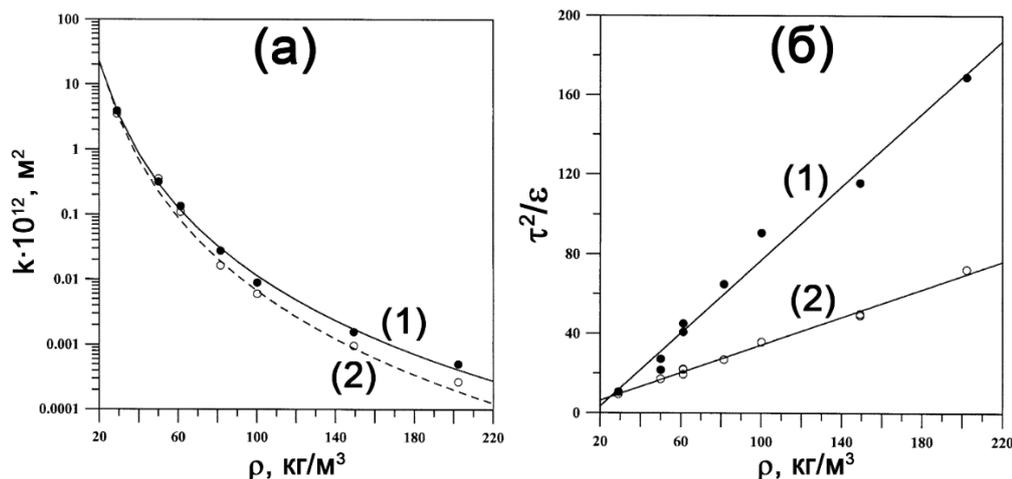
#### **I.2.4. Газоперенос в материалах на основе терморасширенного графита**

Достаточно ограниченное количество публикаций было посвящено особенностям газотранспорта в спрессованном ТРГ. В работе [86] исследовались особенности пористой структуры и газотранспортных свойств ТРГ, спрессованного до плотностей от 0,02 до 0,2 г/см<sup>3</sup>. Отмечалось, что для образцов с низкой плотностью, в частности, с плотностью 0,05 г/см<sup>3</sup> преобладал вязкостной поток азота в порах большего диаметра. Для образцов с низким значением диаметра пор (т.е. с большей плотностью около 0,2 г/см<sup>3</sup>) при давлении, близком к атмосферному, преобладал кнудсеновский поток газа через материал.

Значение проницаемости уменьшалось на несколько порядков с увеличением плотности спрессованного ТРГ, что связано как с уменьшением открытой пористости, так и с уменьшением диаметров пор. При этом возрастали анизотропные свойства образца, так, например, для образца с плотностью 0,1 г/см<sup>3</sup> проницаемость в направлении, параллельном плоскости расположения графитовых пачек была в 2 раза больше перпендикулярного направления, в то время как образец с плотностью 0,025 г/см<sup>3</sup> был изотропным по газопроницаемости (**рис. 21 а**). Уменьшение проницаемости были также связаны с высокой извилистостью пор ( $\tau_p$ ), которая отражает длину средней поры по сравнению с толщиной материала. Извилистость пор возрастала с ростом плотности как для параллельного, так и для перпендикулярного направления (**рис. 21 б**) [86,166].

Для описания изменения газопроницаемости с ростом плотности компакта ТРГ в данной работе была применена модель Кармана-Козени [86,166]. Структура, согласно данной модели состоит из непересекающихся извилистых цилиндрических капилляров. При сравнении проницаемостей в зависимости от плотности, полученных экспериментально и теоретически, наблюдалось соответствие их значений. Также данная модель была применена для расчета диаметра пор и транспортной пористости, исходя из предположения, что поры

имеют цилиндрическую форму при всех плотностях спрессованного ТРГ. Было показано, что нельзя описать весь ряд плотностей уравнением с одним и тем же параметром, характеризующим форму пор, и был сделан вывод, что для низких плотностей газовый поток движется между частицами спрессованного ТРГ, т.е. через внешнюю пористую структуру. При увеличении плотности внешняя пористость практически исчезает, и транспорт газа осуществляется через внутренний пористый объем спрессованных частиц ТРГ.



**Рис. 21.** Зависимость проницаемости (а) и извилистости пор (б) в направлении параллельном (1) и перпендикулярном (2) плоскости расположения графитовых слоев [86].

Более подробно различные модели газотранспорта через ТРГ, спрессованный до плотности  $0,14 \text{ г/см}^3$ , и использование данных моделей в рамках существующих теорий были рассмотрена в работе [167]. Газопроницаемость  $Q$  пропорциональна величине, имеющей размерность площади. Проницаемость является представлением поперечного сечения эффективного канала для потока текучей среды через пространство пор. Действительно, согласно такому пространственному представлению, проницаемость  $Q$  пропорциональна длине  $L_0$  в квадрате:

$$Q = L_0^2/F$$

Данная формула выражает проницаемость в размерности площади и включает извилистость и объемную фракцию пустот, характеризующиеся константой  $F$ . Рассматриваемые в данной работе модели задавали взаимосвязь длины пор с их диаметрами [167].

Предполагалось, что проницаемость регулируется узкими проемами, связывающими широкие поры в материале, и данные проемы могут казаться локально цилиндрическими. Из данных ртутной порометрии был определен характеристический диаметр пор. Уравнения, описывающие газотранспорт через пористое тело, дают похожие результаты, если рассматривается одна модель, в которой каждая пора имеет форму капилляра, обладающего как широким распределением пор по размерам, так и длинами, близкими к диаметрам. Таким образом, авторами предполагалось, что спрессованный ТРГ может являться пористым телом, в котором поры имеют широкое распределение размеров, но сохраняют длины и диаметры, которые близки друг к другу. Другая, более вероятная, возможность - это то, что такое описание материала соответствует только узким частям пористой сетки, которая в действительности влияет на проницаемость. В дальнейшем также было показано, что данная модель применима к образцам с плотностью от 0,05 до 0,3 г/см<sup>3</sup> [168].

В работе [169] подробно исследовались газотранспортные свойства графитовых фольги с плотностями от 0,3 г/см<sup>3</sup> до 1,5 г/см<sup>3</sup>, спрессованных из ТРГ, полученного при 900 °С на основе нитрата графита II ступени. Методом нанопермопорометрии была изучена структура транспортных пор ГФ, спрессованной из ТРГ, полученного при 900 °С на основе нитрата графита II ступени, в диапазоне геометрической плотности 0,2-1,5 г/см<sup>3</sup>. Показано, что для образцов плотностью 0,24 г/см<sup>3</sup> диапазон диаметров транспортных пор составляет 1-60 нм, для ГФ плотностью 1 г/см<sup>3</sup> - 1-7 нм [169]. При этом вклад пор меньшего диаметра в общий поток возрастает с увеличением плотности образца.

Для низкой плотности ГФ ( $\rho \sim 0,3$  г/см<sup>3</sup>) наблюдалась низкая идеальная селективность разделения водорода и углекислого газа ( $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2)$ ), что связано с преобладанием вязкостного потока в порах ГФ. С увеличением плотности ГФ до 1 г/см<sup>3</sup> наблюдалось увеличение идеальной селективности разделения  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  до 14. Селективность разделения  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  достигала максимума для образцов с плотностью 1,1 г/см<sup>3</sup> ( $\alpha(\text{H}_2/\text{CO}_2) = 22$ ), что значительно выше теоретически рассчитанной кнудсеновской селективности. Данный эффект был связан с тем, что взаимодействие  $\text{CO}_2$  с поверхностью, а следовательно, и поверхностный поток, а также частичная самоблокировка транспорта  $\text{CO}_2$  через поры могут оказывать

значительное влияние на газоперенос. При этом идеальная селективность разделения водорода и азота ( $\alpha(H_2/N_2)$ ) составляла 3,1, что близко к расчетной кнудсеновской селективности, из чего было сделано предположение, что данная пара газов разделяется за счет разницы молекулярных масс.

Исследование температурной зависимости проницаемостей  $CO_2$ ,  $H_2$  и  $N_2$  и характер уменьшения проницаемости данных газов с ростом температуры показали увеличение вклада поверхностной диффузии данных газов в графитовой фольге с плотностью  $1,5 \text{ г/см}^3$ . С этим связано уменьшение проницаемости водорода по сравнению с углекислым газом и уменьшение селективности разделения  $H_2/CO_2$  до 4 с ростом плотности ГФ. В то же время, при увеличении плотности от  $1 \text{ г/см}^3$  до  $1,5 \text{ г/см}^3$  значительно возрастает значение идеальной селективности разделения  $H_2/N_2$  от 3,1 до 19 [170].

В работе [171] также показан значительный вклад поверхностного потока для ГФ с плотностью  $1 \text{ г/см}^3$  в проницаемость более сорбируемых молекул пентана и гексана, которая значительно превышает проницаемости водорода и низших углеводородов ряда  $C_1$ - $C_4$ . Так, для пары  $C_5H_{12}/H_2$  значение идеальной селективности разделения достигала 8,7, что в 50 раз превосходит расчетную кнудсеновскую селективность ( $\alpha_{Kn}(C_5H_{12}/H_2) = \sqrt{M_{H_2}/M_{C_5H_{12}}} = 0,17$ ). Таким образом, достигалась обратная (инверсионная) селективность относительно расчетной.

Так же как для спрессованного графита, для графитовой фольги характерна анизотропия газопроницаемости. Газопроницаемость в направлении, параллельном расположению графитовых слоев, значительно выше, чем газопроницаемость, в направлении перпендикулярном их расположению, что объясняется уменьшением извилистости пор при параллельном направлении потока газа и уменьшением пути для прохождения газа [170]. В случае движения газа в параллельном направлении селективность разделения  $H_2/CO_2$  близка к рассчитанной кнудсеновской селективности и практически не зависит от плотности ГФ. В то же время, для плотности ГФ -  $1,5 \text{ г/см}^3$  и для параллельного направления движения газов наблюдается максимальные селективности разделения  $H_2/N_2$  и  $H_2/CH_4$  – 96 и 21, соответственно. На основе анализа зависимостей проницаемостей  $CO_2$  и  $CH_4$  в параллельном направлении от температуры было сделано предположение, что не

только газопроницаемость, но и механизм диффузии зависит от направления потока газа: для ГФ с плотностью  $1,5 \text{ г/см}^3$  наблюдалось увеличение газопроницаемости  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  с ростом температуры, что характерно для механизма активированной диффузии [170].

Таким образом, можно отметить ряд основных особенностей газотранспорта в графитовых материалах. Наиболее распространенными механизмами газопереноса в материалах на основе графита является кнудсеновская диффузия и поверхностный поток. Еще одной особенностью газотранспорта в графитовых материалах, в частности, в графитовой фольге, является анизотропия свойств: газопроницаемость в направлении, параллельном упорядочению графитовых пачек больше, чем в перпендикулярном направлении. Газотранспорт в низкоплотных компактах ТРГ осуществляется посредством вязкостного потока [86]. Величина проницаемости уменьшается на несколько порядков с увеличением плотности, что связано как с уменьшением открытой пористости и диаметра пор, так и с увеличением извилистости пор компакта. Увеличение плотности ГФ до  $1 \text{ г/см}^3$  приводит к тому, что движение газа через графитовую матрицу реализуется за счет кнудсеновской диффузии и поверхностного потока, вклад которого значительно увеличивается с ростом плотности до  $1,5 \text{ г/см}^3$  [170].

При использовании графитовой фольги в качестве уплотнений обычно используют материал с плотностью около  $1 \text{ г/см}^3$ , общая пористость которой составляет  $\sim 56 \%$ . За счет пористости и эластичности графитовых пачек в своей структуре ГФ обладает достаточно высокой сжимаемостью. Во время эксплуатации ГФ зажимается между двумя поверхностями до плотности  $1,7\text{-}2,0 \text{ г/см}^3$ . За счет увеличения плотности, а следовательно, уменьшения пористости, диаметра пор и увеличения извилистости графитовая фольга обладает низкой газопроницаемостью, и соответственно, достаточно высокой эффективностью в качестве уплотнения. В то же время, любой уплотнительный материал характеризуется определенной величиной проницаемости, на которую влияют условия получения и структура материала.

На структуру терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе оказывает влияние целый ряд факторов, таких как природа исходного графита, интеркалята и окислителя, номер ступени исходного ИСГ, способ синтеза

(химический или электрохимический) и температура терморасширения. В то же время, многие работы, посвященные ТРГ и ГФ, часто ограничиваются только влиянием плотности на свойства данных материалов. В частности, не смотря на существование ряда работ, связанных с влиянием плотности ГФ на ее газопроницаемость, влияние условий получения ГФ на ее газотранспортные свойства до настоящего времени не изучено. Также, несмотря на большое многообразие работ, посвященных различным способам получения ТРГ, не проводилось систематического исследования взаимосвязи таких параметров как номер ступени интеркалированных соединений графита и температура получения терморасширенного графита, структурных и морфологических особенностей ТРГ и ГФ и газопроницаемости ГФ.

Таким образом, целью настоящего исследования стало установление взаимосвязи между условиями получения графитовой фольги на основе терморасширенного графита и ее газопроницаемостью для получения материала с заданными функциональными свойствами.

## II. Экспериментальная часть

### II.1. Исходные вещества

Для получения образцов графитовой фольги использовались природный чешуйчатый графит с средним размером частиц 200-300 мкм (химически очищенный, содержание углерода 99,9 %); 96 % серная кислота ( $\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$ , х.ч.), дихромат калия (х.ч.); дымящая 98 % азотная кислота ( $\rho = 1,51 \text{ г/см}^3$ , х.ч.); 85, 80, 60 % растворы азотной кислоты ( $\rho = 1,47, 1,45, 1,37 \text{ г/см}^3$ ), которые получали путем разбавления водой 98 % азотной кислоты.

Для пропитки окисленного графита использовался хлорид железа (III) шестиводный ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х.ч.); нитрат кобальта (II) шестиводный ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х.ч.). Растворы солей металлов получали путем растворения навески соли в воде.

В качестве исследуемых газов для определения проницаемости использовались азот (ос. ч.) и водород (ос. ч.). В качестве газа-носителя для определения газопроницаемости использовался гелий (марка А, чистота 99,995 %).

### II.2. Объекты исследования и методики их получения

#### II.2.1. Схема получения графитовой фольги на основе нитрата и бисульфата графита

Объектом исследования газотранспортных свойств 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 по схеме, представленной на рис. 22.

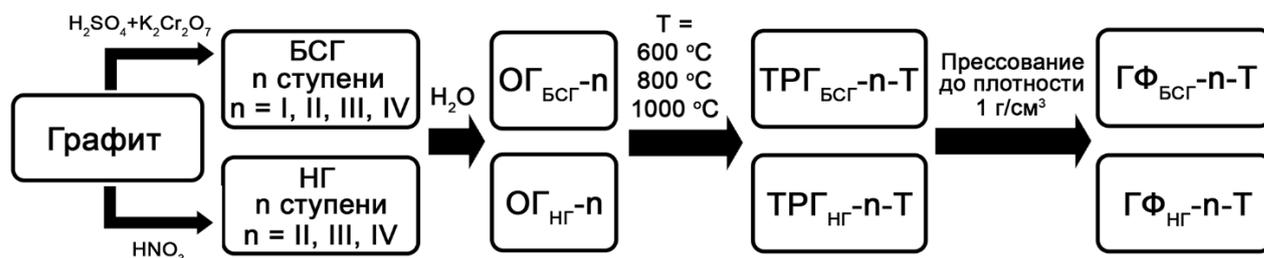


Рис. 22. Схема получения образцов графитовой фольги.

Получение ГФ включало синтез бисульфата графита (БСГ) и нитрата графита (НГ) различных ступеней (n), последующий их гидролиз с образованием окисленного графита ( $\text{ОГ}_{\text{БСГ-n}}/\text{ОГ}_{\text{НГ-n}}$ ), его термообработка при различных температурах (Т) с образованием терморасширенного графита

(ТРГ<sub>БСГ-n-T</sub>/ТРГ<sub>НГ-n-T</sub>) и прессование терморасширенного графита в графитовую фольгу (ГФ<sub>БСГ-n-T</sub>/ГФ<sub>НГ-n-T</sub>), где n = I, II, III, IV – номер ступени исходного ИСГ, T = 600, 800, 1000 – температура получения ТРГ.

### **II.2.2. Получение окисленного графита на основе бисульфата графита I, II, III, IV ступеней**

Для получения бисульфата графита I, II, III, IV ступени к навеске графита массой 50 г добавлялся дихромат калия и концентрированная 96 % серная кислота в массовом соотношении  $m(\text{графит}):m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7):m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1:0,17:7,4; 1:0,09:7,4; 1:0,06:7,4; 1:0,04:7,4$ , соответственно. Смесь перемешивалась в тефлоновом стакане в течение 3 часов. Соотношение массы графита и дихромата калия было рассчитано для образования бисульфата графита n-ной ступени в соответствии с уравнением реакции:



где n = номер ступени

После перемешивания небольшая навеска (~ 0,5 г) полученного БСГ помещалась на стеклянный пористый фильтр, после чего отфильтровывался избыток жидкости; данная навеска исследовалась методом РФА для подтверждения номера ступени и определения периода идентичности.

После этого большая часть полученной смеси медленно выливалась в стеклянный стакан с 1000 мл холодной воды и перемешивалась в течение 1 минуты. Избыток воды отфильтровывался от полученного окисленного графита на стеклянном пористом фильтре. Окисленный графит промывался на стеклянном пористом фильтре горячей водой (T = 50-60 °C) в массовом соотношении  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{H}_2\text{SO}_4) \sim 7:1$ . Полученный ОГ высушивался в сушильном шкафу при 60 °C в течение 6 часов. После этого ОГ взвешивался и определялся привес ( $\Delta m_{\text{ОГ}}, \%$ ):

$$\Delta m_{\text{ОГ}} = \frac{m_{\text{ОГ}} - m_{\text{гр}}}{m_{\text{гр}}} \cdot 100\%$$

где  $m_{\text{ОГ}}$  – масса полученного окисленного графита,  $m_{\text{гр}}$  – масса исходного графита. Также определялась насыпная плотность ОГ ( $d_{\text{ОГ}}, \text{г/л}$ ) как отношение массы полученного ОГ ( $m_{\text{ОГ}}$ ) к его объему ( $V_{\text{ОГ}}$ ) к его объему:

$$d_{\text{ОГ}} = m_{\text{ОГ}}/V_{\text{ОГ}}$$

Образцы окисленного графита на основе бисульфата графита обозначены как ОГ<sub>БСГ-n</sub>, где n = I, II, III, IV – номер ступени БСГ.

### **II.2.3. Получение окисленного графита на основе нитрата графита II, III, IV ступеней**

Для получения нитрата графита II, III, IV ступени к навеске графита массой 50 г добавлялся раствор азотной кислоты с концентрацией 98, 85 и 80 мас.%, соответственно, в массовом соотношении  $m(\text{графит}):m(\text{HNO}_3) = 1:1,4$ . В данном случае образование III и IV ступеней достигалось за счет снижения окислительной способности азотной кислоты при ее разбавлении до 85 и 80 %. Смесь перемешивалась в тефлоновом стакане в течение 2 часов.

После перемешивания небольшая навеска (~ 0,5 г) полученного НГ также исследовалась методом РФА для подтверждения номера ступени и определения периода идентичности.

После этого к полученной смеси добавлялось 500 мл холодной воды, производилось перемешивание в течение 1 минуты. Избыток воды отфильтровывался от полученного окисленного графита на стеклянном пористом фильтре. Окисленный графит промывался на стеклянном пористом фильтре холодной водой в массовом соотношении  $m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{HNO}_3) \sim 5:1$ . Полученный ОГ высушивался в сушильном шкафу при 60 °С в течение 6 часов. После этого ОГ взвешивался и определялись его привес ( $\Delta m_{\text{ог}}$ , %) и насыпная плотность ( $d_{\text{ог}}$ , г/л) по вышеописанным формулам.

Образцы окисленного графита на основе нитрата графита обозначены как ОГ<sub>НГ-n</sub>, где n = II, III, IV – номер ступени НГ.

### **II.2.4. Электрохимическое получение окисленного графита**

Электрохимическое окисление графита в растворе азотной кислоты проводили в трёхэлектродной ячейке по методике, описанной в работе [58]. Анодом служил нанесенный на платиновый токоподвод графит, катодом – платиновая пластина, равная по площади аноду, в качестве электролита использовался 60 % раствор азотной кислоты. Поляризацию графита проводили в гальваностатическом режиме  $Q = 500 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ . Продукт электрохимического синтеза промывали на стеклянном пористом фильтре водой в массовом соотношении

$m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{HNO}_3) \sim 5:1$ . Полученный ОГ высушивался в сушильном шкафу при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 часов. Образец электрохимического ОГ обозначен как  $\text{OГ}_{\text{нг-ЭХ}}$ .

### **II.2.5. Получение терморасширенного графита и графитовой фольги**

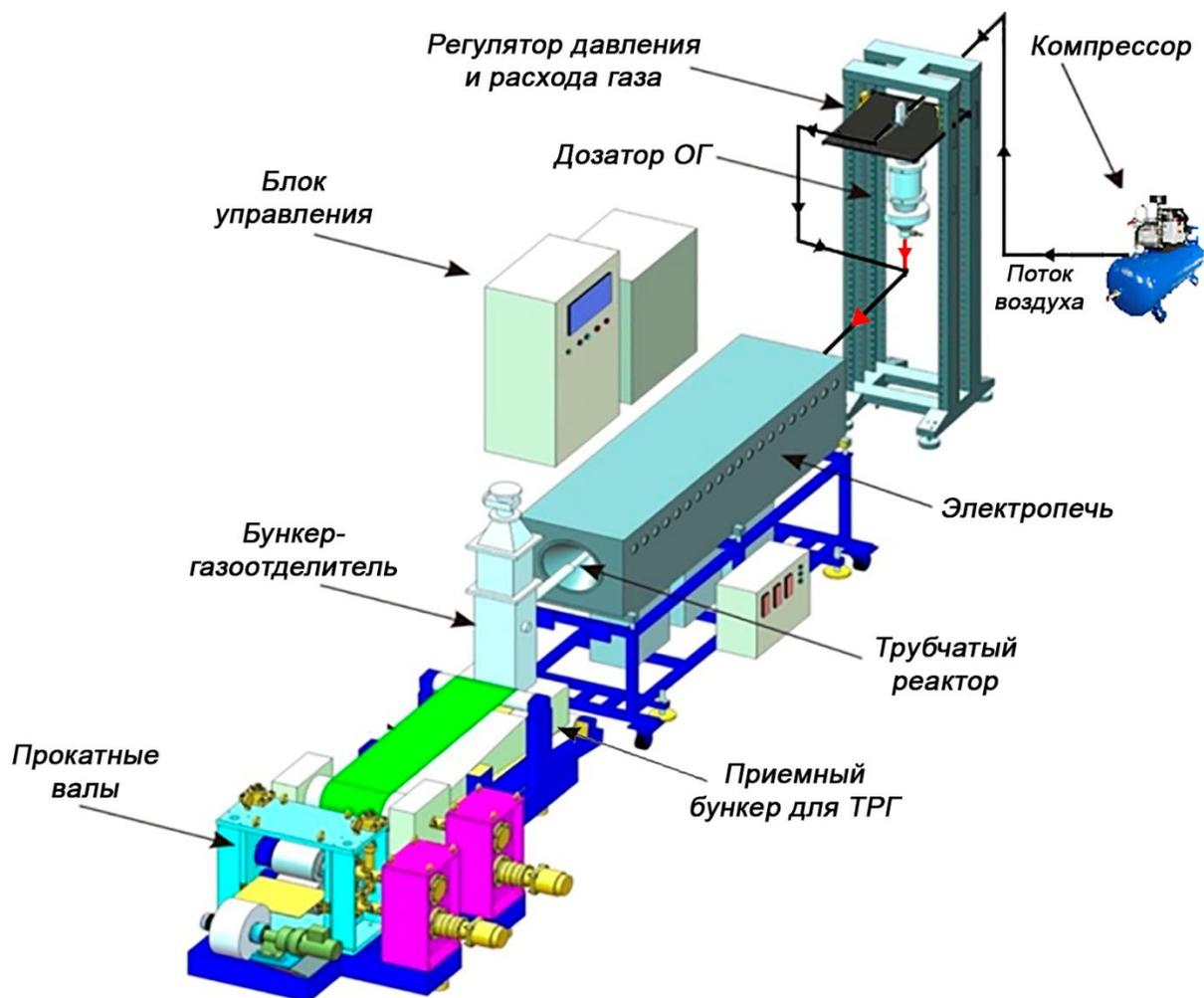
Вспенивание полученного окисленного графита осуществлялось в непрерывном режиме в лабораторной установке для получения терморасширенного графита, схема которой представлена на **рис. 23**. Лабораторная установка представляла из себя керамический трубчатый реактор с диаметром 2,5 см и с длиной рабочей зоны 150 см, установленный в шахте горизонтальной электропечи. Трубчатый реактор предварительно нагревался до необходимой температуры. Температура получения ТРГ ( $T_{\text{ТРГ}}$ ,  $^\circ\text{C}$ ) составляла 600, 800 и 1000  $^\circ\text{C}$ . Поступление окисленного графита из дозатора в трубчатый реактор, нагретый до нужной температуры, осуществлялось потоком воздуха. Нагрев окисленного графита на входе в реактор осуществлялся практически мгновенно. Заданная скорость потока 5 л/мин, с которым ОГ поступал в реактор, обеспечивала одинаковое время нахождения вещества в нагретом реакторе  $\sim 9$  с и полное его терморасширение с образованием ТРГ, который собирался на выходе из реактора в специальный контейнер. Таким образом, за счет использования данной установки было проведено терморасширение в одинаковых условиях (одинаковая скорость нагрева и время терморасширения), варьировалась только температура терморасширения.

Насыпная плотность полученного ТРГ ( $d_{\text{ТРГ}}$ , г/л) определялась как отношение массы полученного терморасширенного графита ( $m_{\text{ТРГ}}$ ) к его объему ( $V_{\text{ТРГ}}$ ):

$$d_{\text{ТРГ}} = \frac{m_{\text{ТРГ}}}{V_{\text{ТРГ}}}$$

Выход твердого продукта (ВТП, %) определялся как отношение массы терморасширенного графита ( $m_{\text{ТРГ}}$ ) к массе окисленного графита ( $m_{\text{ОГ}}$ ):

$$\text{ВТП} = \frac{m_{\text{ТРГ}}}{m_{\text{ОГ}}} \cdot 100\%$$



**Рис. 23.** Лабораторная установка для получения терморасширенного графита и графитовой фольги.

Получение всех образцов графитовой фольги также проводилось в одинаковых условиях. Для дальнейшего измерения газопроницаемости в направлении, параллельном оси прессования, прессовалась ГФ с толщиной 0,6 мм. Полученный терморасширенный графит массой 13,5 г помещался в пресс-форму размером 15 см x 15 см и прессовался на гидравлическом прессе в компакт с толщиной 2 мм. Полученный компакт далее постепенно прессовался на прокатных валах с шагом прессования  $\sim 0,3$  мм в графитовую фольгу с толщиной 0,6 мм и фиксированной плотностью  $1 \text{ г/см}^3$ . Прокатка на валах обеспечивала получение равномерной плотности образца по всему его объему.

Для измерения газопроницаемости в направлении, перпендикулярном оси прессования, прессовалась ГФ с толщиной 1,5 мм. Проводилось прессование ТРГ массой 33,75 г в пресс-форме до толщины 2,5 мм и прокатка компакта на валах с шагом  $\sim 0,3$  мм до толщины 1,5 мм и плотности  $1 \text{ г/см}^3$ .

Образцы терморасширенного графита и графитовой фольги на основе БСГ обозначались, как ТРГ<sub>БСГ-n-T</sub> и ГФ<sub>БСГ-n-T</sub>, где n = I, II, III, IV – номер ступени исходного БСГ, T = 600, 800, 1000 – температура получения ТРГ. Образцы ТРГ и ГФ на основе НГ аналогично обозначались, как ТРГ<sub>НГ-n-T</sub> и ГФ<sub>НГ-n-T</sub>, где n = II, III, IV – номер ступени исходного НГ, T = 600, 800, 1000 – температура получения ТРГ. Образцы ТРГ и ГФ на основе электрохимического ОГ обозначались, как ТРГ<sub>НГ-ЭХ-T</sub> и ГФ<sub>НГ-ЭХ-T</sub>.

### **II.2.6. Получение графитовой фольги, содержащей оксид железа (III)**

Осуществлялась пропитка окисленного графита в 5, 10, 15, 35 % водных растворах FeCl<sub>3</sub>. В ходе пропитки окисленный графит смешивали с раствором соли в соотношении m(ОГ):m(раствор) = 1:5, перемешивании смесь в течение 30 минут при комнатной температуре и отфильтровывали избыток раствора. Окисленный графит высушивали при 60 °С.

Терморасширение пропитанного ОГ с образованием ТРГ осуществлялось при 1000 °С в течение 10 с. Далее образцы ТРГ, содержащего соответствующие оксиды металлов, прессовались в графитовую фольгу до толщины 0,6 мм и плотности 1 г/см<sup>3</sup>. Образцы ГФ, полученной на основе ОГ, пропитанного в растворах FeCl<sub>3</sub> обозначаются, соответственно, как ГФ-Fe-K, где K = 5, 10, 15, 35 – концентрация пропиточного раствора.

Содержание оксида в ГФ ( $\omega_{\text{оксида}}$ , мас.%) определяли методом гравиметрии: предварительно взвешенные образцы ГФ, помещали в тигель и выдерживали в атмосфере воздуха при 1000°С до полного окисления углерода кислородом воздуха, затем определяли массу несгораемого остатка и рассчитывали его содержание в исходном образце, как отношение массы остатка к массе исходного образца ГФ.

### **II.2.7. Получение терморасширенного графита, содержащего феррит кобальта**

Осуществлялась пропитка окисленного графита ОГ<sub>БСГ-I</sub> в смешанном водном растворе FeCl<sub>3</sub> (32 мас.%) и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (18 мас.%). Пропитку проводили в соотношении m(ОГ):m(раствор) = 1:7 при интенсивном перемешивании в течение 30 минут при комнатной температуре, с последующим фильтрованием и сушкой

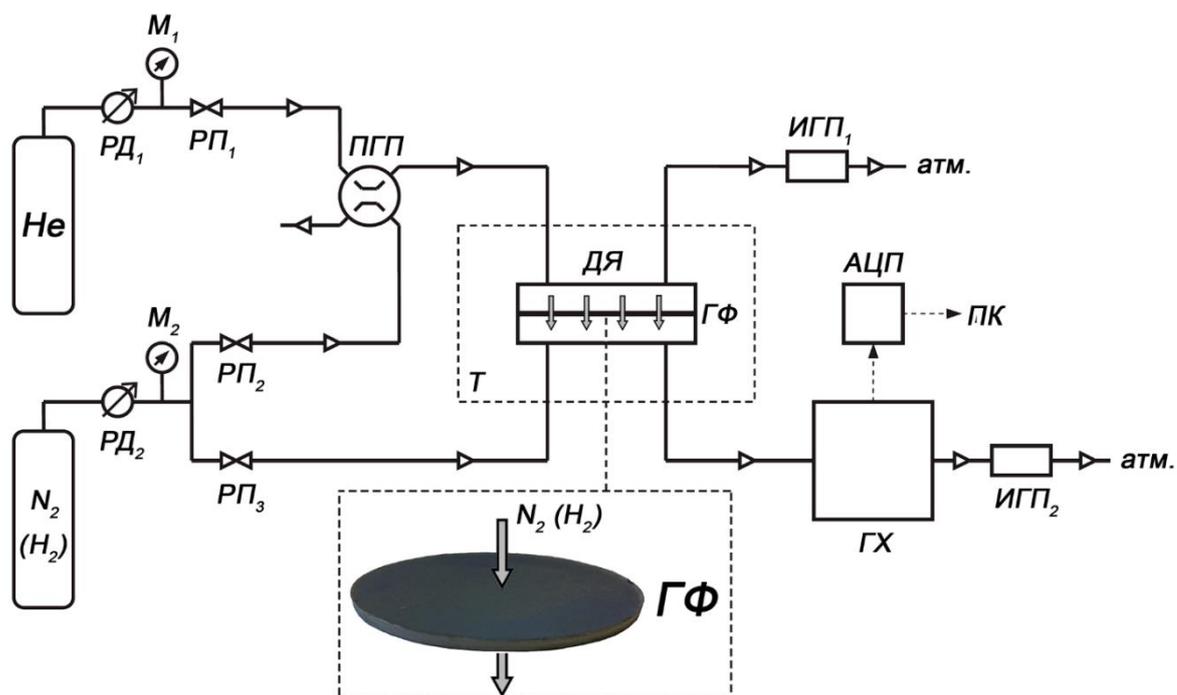
пропитанного ОГ при 60 °С. Терморасширение пропитанного ОГ с образованием ТРГ осуществлялось при 1000 °С в течение 10 с.

### II.3. Методы исследования

#### II.3.1. Определение газопроницаемости в направлении, параллельном оси прессования

Проницаемость азота и водорода через графитовую фольгу в направлении, параллельном оси прессования, определяли дифференциальным методом [170] с газохроматографическим окончанием при температуре 30 °С. В качестве газ-носителя использовался гелий. Схема экспериментальной установки для измерения проницаемости показана на **рис. 24**.

Установка состоит из газовых баллонов с исследуемым газом ( $N_2$  или  $H_2$ ) и газом-носителем (He), регуляторов давления (РД), манометров (М) и регуляторов газовых потоков (РП), переключателя газовых потоков (ПГП), диффузионной ячейки (ДЯ), термостата (Т), измерителей газового потока (ИГП), газового хроматографа (ГХ), аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и аппаратно-программного комплекса для записи и обработки сигналов на ПК.



**Рис. 24.** Схема экспериментальной установки для измерения газопроницаемости графитовой фольги в направлении параллельном оси прессования [170].

Измерение газопроницаемости осуществляли следующим образом. Графитовая фольга в форме диска с плотностью 1 г/см<sup>3</sup>, толщиной 0,6 мм и диаметром 74 мм (**рис. 24**) герметично закреплялась в диффузионной ячейке, которая помещалась в термостат. Ячейка разделялась графитовой фольгой на две области: резервуар и приемник. Исходно в резервуар и приемник подавался поток газа-носителя для измерения фонового сигнала. В определенный момент времени поток газа-носителя, проходящий через резервуар переключался на поток исследуемого газа. Газ, прошедший через ГФ, попадал в поток газа-носителя в приемнике. Перепад парциального давления на графитовой фольге составлял 1 атм. В случае пористых тел также возможна противодиффузия газа-носителя из приемника в резервуар. Скорости потока газа-носителя и исследуемого газа были отрегулированы таким образом, чтобы достичь малой концентрации газа-носителя в резервуаре и малой концентрации исследуемого газа, прошедшего через ГФ в приемнике. После достижения стационарного режима концентрация исследуемого газа ( $c_i$ ) в потоке газа-носителя определялась с помощью газового хроматографа. Сигнал с детектора по теплопроводности поступал на блок аналого-цифрового преобразователя и записывался в цифровом виде. Поток исследуемого газа в смеси с газом-носителем ( $J_{(i+He)}$ ) измерялся с помощью газового расходомера. Проницаемость графитовой фольги ( $Q$ , моль/(м<sup>2</sup>·с·Па)) рассчитывалась следующим образом:

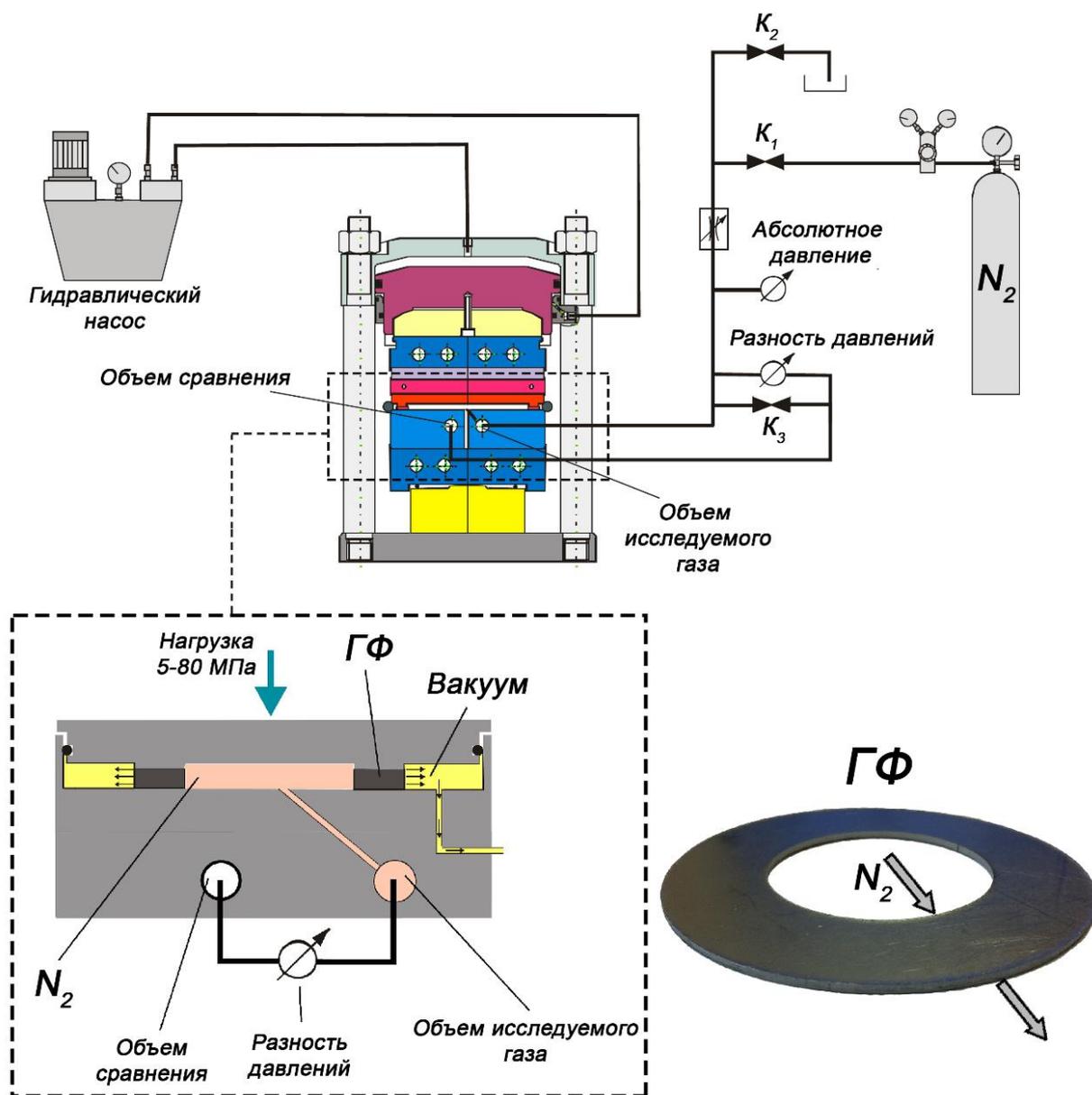
$$Q = \frac{J_{(i+He)} \cdot c_i}{A_{ГФ} \cdot \Delta p}$$

где  $J_{(i+He)}$  – поток исследуемого газа в смеси с газом носителем;  $c_i$  – концентрация исследуемого газа в смеси с газом-носителем,  $A_{ГФ}$  – рабочая площадь поверхности графитовой фольги,  $\Delta p$  – перепад парциального давления газа.

### **II.3.2. Определение газопроницаемости (уровня утечки) в направлении, перпендикулярном оси прессования**

Проницаемость азота в направлении, перпендикулярном оси прессования, (уровня утечки) определяли методом разностного давления при комнатной температуре. Измерения проводились на установке TEMES fl.ai1 для измерения

герметичности уплотнительных материалов, схема которой представлена на рис. 25.



**Рис. 25.** Схема установки TEMES fl.ai1 для измерения герметичности уплотнительных материалов.

Для этого измеряли газопроницаемость азота через ГФ в форме кольца. Исходный образец имел форму кольцевого уплотнения с внутренним и внешним диаметром 49 и 92 мм и толщиной 1,5 мм с исходной плотностью 1 г/см<sup>3</sup> (рис. 25). Перепад давления составлял 39,5 атм (40 бар). Условия проведения испытаний предполагали, что графитовое кольцо будет зажато между двумя поверхностями и газотранспорт будет осуществляться только через материал графитовой фольги. На образцы ГФ давалось усилие поджатия 5-80 МПа с шагом по 5 МПа. Для каждого

усилия поджатия измерялась газопроницаемость азота через ГФ под действием градиента давления 39,5 атм (40 бар).

В ходе исследования образец помещается между испытательными плитами. Сверху и снизу образца прокладывается полиэтиленовая пленка толщиной 0,05 мм. На уплотнение прикладывается нагрузка 5-80 МПа с шагом по 5 МПа. Внутри испытательной камеры подается азот с давлением 40 бар со скоростью 1 бар/с. Производится измерение падения давления газа в испытательной камере. Продолжительность измерения – до 1 ч.

Плотность ГФ ( $\rho_\sigma$ ) под нагрузкой  $\sigma = 5-80$  МПа была рассчитана, исходя из толщины сжатой ГФ ( $h_\sigma$ ), измеренной с помощью точных датчиков перемещения, по формуле:

$$\rho_\sigma = \frac{h_0 \cdot \rho_0}{h_\sigma}$$

где  $h_0$  – исходная толщина ГФ;  $\rho_0$  – исходная плотность ГФ ( $\text{г/см}^3$ ) при толщине  $h_0$  без нагрузки.

При утечке азота через графитовую фольгу, происходит падение давления азота в испытательной камере с объемом  $V$ , которое пропорционально количеству вещества газа, прошедшему через ГФ. Далее вычисляли поток газа через графитовую фольгу, как отношение количества прошедшего газа за единицу времени ( $t_2 - t_1$ ). Величину газопроницаемости в направлении, перпендикулярном оси прессования (уровень утечки азота) ( $\lambda$ , моль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ) вычисляли по формуле:

$$\lambda = \frac{V \cdot (p_{t1} - p_{t2})}{l \cdot h_\sigma \cdot R \cdot T \cdot (t_2 - t_1) \cdot \Delta p}$$

где  $V$  – объем испытательной камеры ( $\text{м}^3$ );  $(p_{t1} - p_{t2})$  – падение давления газа в испытательной камере (Па);  $l$  – средняя длина окружности прокладки (0,22 м);  $h_\sigma$  – толщина ГФ под нагрузкой (м),  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ );  $T$  – температура испытания (К);  $(t_2 - t_1)$  – продолжительность измерения (с);  $\Delta p$  – перепад парциального давления газа (Па).

### II.3.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводился на дифрактометре Rigaku Ultima IV, излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda_{K\alpha1} = 1,5405 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{K\alpha2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов 5-90 °.

Образцы ИСГ исследовали непосредственно после приготовления в кварцевой кювете под тефлоновой пленкой, обеспечивающей фиксацию образцов и изоляцию от влаги воздуха. Период идентичности ( $I_c$ , Å) интеркалированных соединений графита (БСГ и НГ) рассчитывался по формуле:

$I_c = l \cdot d_{00l}$ , где  $l$  – компонента индекса Миллера (00 $l$ ),  $d_{00l}$  – расстояние между плоскостями (00 $l$ ), Å.

Размер областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов) вдоль кристаллографической оси  $c$  ( $L_{c(006)}$ ) образцов исходного графита, ОГ и ТРГ/ГФ был рассчитан по формуле Шеррера [16,25,27]:

$$L_{c(006)} = \frac{K_{hkl} \cdot \lambda_{K\alpha 1}}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Где  $K_{hkl} = 0,91$  – коэффициент анизотропии для графита,  $\lambda_{K\alpha 1}$  – длина волны  $K_{\alpha 1}$  рентгеновского излучения меди (0,154 нм),  $\theta$  – дифракционный угол пика (006),  $\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_{Si}^2}$ ,  $\beta_m$  – измеренная полуширина на полувысоте пика (006),  $\beta_{Si}$  – измеренная полуширина на полувысоте пика (422) кремниевого стандарта.

Размер кристаллитов вдоль тригональной оси  $c$  ( $L_{c(WH)}$ ) образцов исходного графита и ряда образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-п-Т</sub> также был рассчитан методом Вильямсона-Холла, который позволяет учесть вклад в уширение пиков (00 $l$ ) микронапряжений ( $\epsilon_{напр.}$ ) в кристаллической решетке [172]. Для этого определялась полуширина на полувысоте пиков (002), (004) и (006). Далее строилась зависимость:

$$\beta \cos\theta \cdot \lambda^{-1} = 1/L_{c(WH)} + \epsilon_{напр.} \cdot 4 \sin\theta \cdot \lambda^{-1}$$

где  $\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_{Si}^2}$ ,  $\beta_m$  – измеренная полуширина на полувысоте пиков (00 $l$ ),  $\beta_{Si}$  – измеренная полуширина на полувысоте пиков кремниевого стандарта,  $\lambda$  – длина волны  $K_{\alpha 1}$  рентгеновского излучения меди (0,154 нм),  $\theta$  – дифракционный угол пика (00 $l$ ). Проводилась линейная аппроксимация полученной зависимости. Значение микронапряжений ( $\epsilon_{напр.}$ ) соответствует тангенсу угла наклона кривой на графике линейной зависимости, а точка пересечения данной кривой оси  $y$  соответствует значению  $1/L_{c(WH)}$ .

### II.3.4. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (ИК) проводилась на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor27 в диапазоне 4000-500 см<sup>-1</sup> на просвет. Образец ОГ смешивался с КВг в массовом соотношении 1:100, позволяющем получить наилучшее

соотношение сигнал-шум. Для этого бралась навеска исследуемого образца массой 1 мг, смешивалась с 100 мг KBr, далее смесь перетиралась в агатовой ступке. Для исследования полученная смесь массой 20 мг прессовалась в таблетку диаметром 5 мм и толщиной 0,5 мм.

### **II.3.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния**

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) проводилась на спектрометре inViaRaman microscope (Renishaw). Длина волны лазерного возбуждения – 532 нм. Размер лазерного пятна составляет ~ 1,5 мкм. Для исследования методом КР спектроскопии полученные образцы терморасширенного графита прессовались в таблетку диаметром 20 мм, толщиной 0,6 мм и плотностью 1 г/см<sup>3</sup> (что соответствует плотности полученной ГФ). КР спектры в диапазоне 1000-2000 см<sup>-1</sup> были получены минимум для 40 точек в различных участках таблетки. Положение резонансных линий определялось описанием экспериментальных спектров набором функций Лоренца методом наименьших квадратов.

### **II.3.6. Сканирующая электронная микроскопия**

Морфология полученных образцов и их элементный состав были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX - Energy Dispersive X-ray spectroscopy) на электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMU.

### **II.3.7. Просвечивающая электронная микроскопия**

Перед исследованием микроструктуры ТРГ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) получали суспензию графитовых частиц в изопропиловом спирте. Суспензия наносилась на сетку для поддержки образцов и высушивалась при комнатной температуре. Характеризация атомно-кристаллической структуры ТРГ проводилась путем регистрации электронно-микроскопических изображений (микрофотографий), полученных средствами просвечивающей электронной микроскопии на просвечивающем аналитическом электронном микроскопе FEI Tecnai G2 F20.

### **II.3.8. Ртутная порометрия**

Определение характеристик макропористой структуры (размер ( $w_p$ , нм) и объем макропор ( $V_{p(мак.)}$ , см<sup>3</sup>/г)) графитовой фольги проводили на ртутном порозиметре

AutoPore 9605 (Micromeritics). Интрузия ртути в поры образца осуществлялась при увеличении гидростатического давления от 0 до 200 МПа. Объем макропор ( $V_{p(\text{мак.})}$ ) рассчитывали по количеству ртути, введенной при давлении 35 МПа, что соответствует объему пор с шириной более 40 нм.

### **II.3.9. Низкотемпературная адсорбция азота**

Удельная поверхность ( $s_{\text{уд.}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), характеристическая ширина ( $w_p$ , нм) и объем пор графитовой фольги определялись методом низкотемпературной адсорбции азота. Ячейка с образцами предварительно нагревалась в потоке азота (30 мл/мин) до 350 °С и выдерживалась в течение 2 часов при данной температуре для удаления адсорбированной влаги и других легколетучих компонентов. Измерение изотерм адсорбции-десорбции проводили на приборе ASAP 2010N (Micromeritics). Расчет характеристик мезопористой структуры проводился с использованием стандартного пакета программ, входящих в комплектацию прибора. Объем пор рассчитывали по количеству азота, адсорбированного при  $P/P_0 \sim 0,95$ , что соответствует объему пор с шириной менее 40 нм ( $V_{p(\text{мез.})}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ). Погрешность измерений составляет 1,5 отн. %.

### **II.3.10. Мессбауэровская спектроскопия**

Мессбауэровская спектроскопия образцов на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  выполнена в геометрии на прохождение с помощью спектрометра электродинамического типа Ms-1104EM производства НИИ физики ЮФУ. Источник гамма-излучения -  $^{57}\text{Co}/\text{Ru}$ . Образцы ТРГ с железосодержащими фазами приготавливали в виде спрессованных таблеток массой  $\sim 0,1\text{--}0,2$  г. Химические сдвиги представлены относительно мессбауэровского спектра  $\alpha\text{-Fe}$ , снятого при комнатной температуре. Качественный и количественный анализ спектра проводился с помощью пакета программ Univem. Погрешность в определении изомерного сдвига (IS) и квадрупольного смещения (QS) составляет 0,03 мм/с, а для магнитного поля (H) – 5 кЭ. Погрешность в количественном определении содержания железосодержащей фазы составила 5 отн. %.

### **II.3.11. Определение сорбционной емкости по отношению к углеводородам и воде**

Сорбционная емкость порошкового терморасширенного графита и компактов на его основе измерялась как отношение сорбированного вещества к

массе сорбента. В качестве исследуемых жидкостей использовались нефть ( $\rho = 0,85 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta = 1,9 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ), октан ( $\rho = 0,70 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta = 0,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ), бензол ( $\rho = 0,88 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta = 0,6 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ) и дистиллированная вода ( $\rho = 1,0 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta = 0,9 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ). Для измерения сорбционной емкости изготавливались компакты спрессованного ТРГ с диаметром 2 см, высотой 0,4 см и плотностью 0,02-0,1 г/см<sup>3</sup>. Затем компакт известной массы помещался в сеточную корзину с отверстиями 1 мм, которая погружалась в исследуемую жидкость на 15 минут. По истечении указанного времени сеточная корзина с компактом извлекалась, сушилась в течение 30 с, после чего компакт взвешивался и определялась его сорбционная емкость ( $S_{\text{жидкость}}$ , г/г):

$$S_{\text{жидкость}} = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

где  $m_1$  – масса ТРГ после сорбции,  $m_2$  – масса ТРГ до сорбции.

### II.3.12. Определение намагниченности насыщения

Намагниченность насыщения  $M_s$  была измерена на магнитометре типа весов Фарадея производства института химии твердого тела УрО РАН. Принцип работы прибора заключается в измерении силы  $F_z$  при действии на образец внешнего магнитного поля. Эта сила связана со свойствами материала следующей формулой:

$F_z = \chi mgH \frac{dH}{dz}$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость и  $m$  – масса образца,  $H$  – напряженность и  $\frac{dH}{dz}$  – градиент напряженности магнитного поля,  $g$  – ускорение

свободного падения. При условии малого размера образца  $\frac{dH}{dz} = const$ , поэтому возможно измерение силы вдоль оси  $z$  с помощью чувствительных весов с последующим построением петли магнитного гистерезиса и вычислением магнитных характеристик образцов. Максимальная напряженность приложенного магнитного поля составляла 18000 Э. Измерения выполнены при комнатной температуре с погрешностью 5 %.

### II.3.13. Определение сжимаемости

Сжимаемость образцов определялась на оборудовании Tinius Olsen H5KS-1848 по стандарту ASTM F36. Образец графитовой фольги 5 см x 5 см помещался на плоский столик под индентор. С помощью устройства прикладывалась предварительная нагрузка 0,7 МПа. Через 15 с после приложения предварительной нагрузки измеряется толщина образца  $h_0$ . Постепенно в течение

10 с предварительная нагрузка увеличивалась до основной – 33,8 МПа. Образец выдерживался при данной нагрузке в течение 60 с, после этого измерлась толщина образца  $h_1$ . Сжимаемость ( $E_c$ , %) определялась по следующей формуле:

$$E_c = \frac{h_0 - h_1}{h_0} \cdot 100\%$$

### III. Обсуждение результатов

#### III.1. Получение и исследование структуры терморасширенного графита и графитовой фольги на основе бисульфата графита

##### III.1.1. Бисульфат графита IV, III, II, I ступеней и окисленный графит

Объектом исследования газотранспортных свойств в настоящей работе является графитовая фольга (ГФ), полученная путем прессования терморасширенного графита (ТРГ). Получение ГФ состоит из нескольких последовательных стадий: интеркалирование исходного графита серной и азотной кислотами, гидролиз полученных интеркалированных соединения графита (ИСГ) с образованием окисленного графита (ОГ) и термическая обработка ОГ с образованием терморасширенного графита. Степень расширения и структура ТРГ в свою очередь зависят от структуры и свойств промежуточных соединений и условий их синтеза: номера ступени ИСГ (т.е. от глубины окисления графитовой матрицы и количества внедренного интеркалянта) и температуры получения ТРГ. Т.к. терморасширенный графит служит своего рода каркасом, формирующим структуру ГФ, ее свойства в большей степени определяются условиями, влияющими на структуру и состав ТРГ: номером ступени ИСГ и температурой терморасширения ОГ.

В качестве исходного графита использовался чешуйчатый кристаллический графит с средним размером частиц 200-300 мкм.

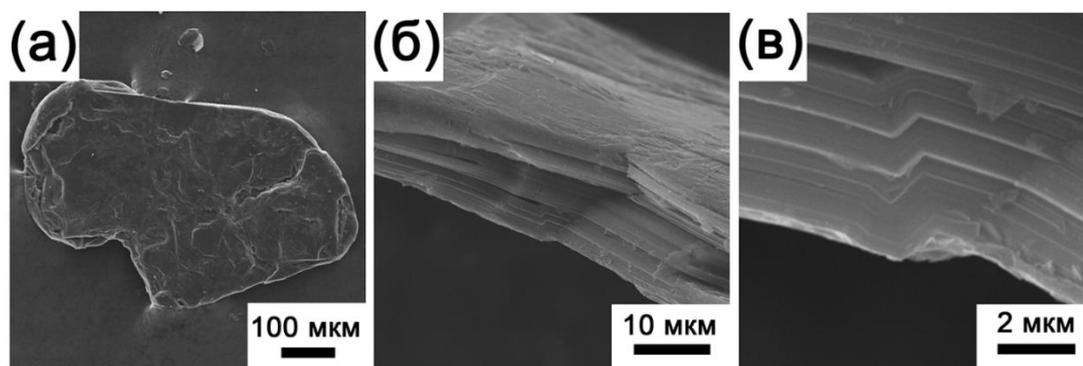
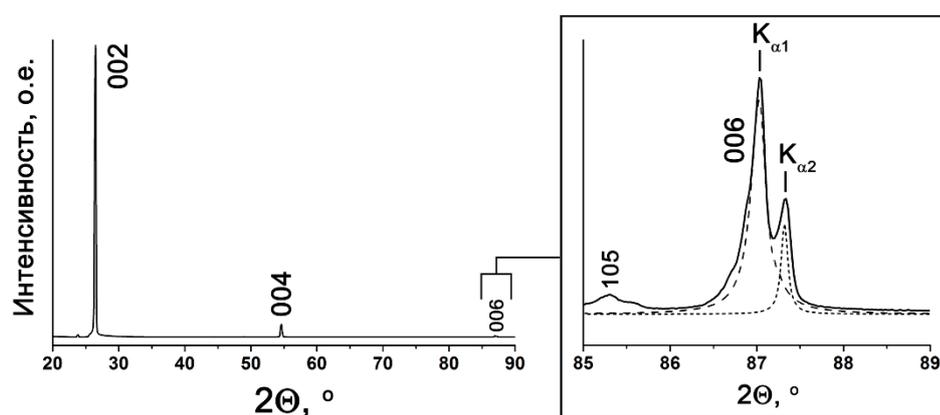


Рис. 26. Изображения СЭМ исходного графита: поверхность частицы (а) и боковой вид частицы (б, в).

Исходный графит представляет собой частицы в форме чешуек, состоящих из большого количества графитовых пачек, образующих слои внутри частицы. На **рис. 26** изображен боковой вид частицы графита, состоящей из параллельно уложенных графитовых пачек, ее толщина составляет около 10 мкм.

На рентгенограмме графита наблюдается набор отражений (00*l*) (**рис. 27**). Стоит отметить, что высокая интенсивность данных рефлексов обусловлена параллельным упорядочением частиц графита ввиду их достаточно большого размера. Параллельная ориентация частиц также ведет к значительному уменьшению интенсивности для отражений, перпендикулярных плоскости графитовой частицы, которых практически не наблюдалось на данной рентгенограмме. Рассчитанное межплоскостное расстояние между графитовыми слоями составляло 3,357 Å. Размер областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов) вдоль тригональной оси *c* (*L<sub>c</sub>*) был рассчитан по уравнению Шеррера и методом Вильямсона-Холла, которые дали близкий результат - 60±4 нм.



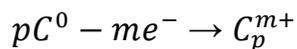
**Рис. 27.** Рентгенограмма исходного графита.

На первом этапе работы был проведен синтез интеркалированных соединений графита с серной кислотой - бисульфата графита I, II, III, IV ступеней с последующим их гидролизом и образованием ОГ. Данные ИСГ были выбраны как основа для получения ГФ по причине того, что существует возможность синтеза данных ИСГ заданного состава, т.е. определенной ступени с I по IV [43].

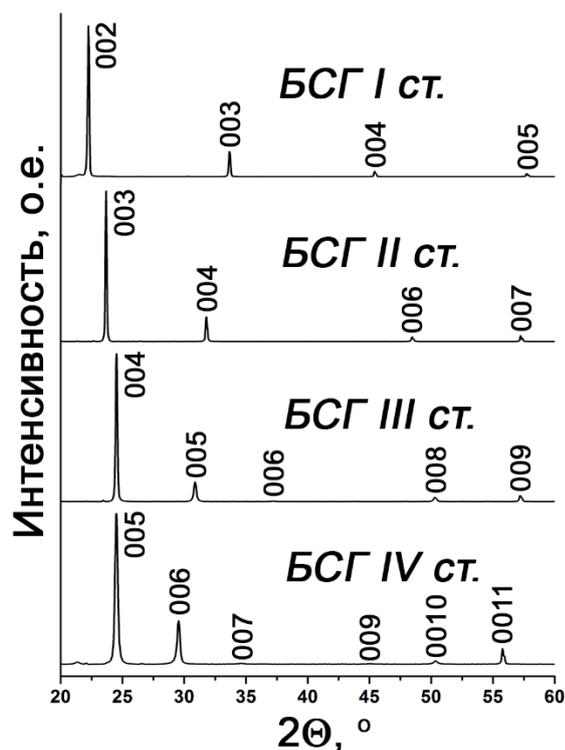
Бисульфат графита I, II, III и IV ступеней был получен путем взаимодействия графита с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии различного количества окислителя K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в расчете на образование бисульфата графита [C<sub>24n</sub>]<sup>+</sup>HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>·2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (n – номер ступени), согласно уравнению реакции:



В ходе данного взаимодействия происходит окисление графитовой матрицы дихроматом калия:



и интеркалирование графита:



**Рис. 28.** Рентгенограммы бисульфата графита I, II, III и IV ступеней.

Образование бисульфата графита заданной ступени фиксировалось методом рентгенофазового анализа (**рис. 28**). На основе данных РФА был рассчитан период идентичности ( $I_c$ ) бисульфата графита (**таблица 3**). Повторяющийся фрагмент кристаллической решетки БСГ IV ступени состоит из слоя интеркалята и четырёх слоев графита ( $I_c = 18,15 \text{ \AA}$ ), что соответствует формуле  $[C_{96}]^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ , при этом достигается минимальная глубина окисления графитовой матрицы по сравнению с более низкими ступенями. При образовании БСГ I ступени каждый слой графита чередуется со слоем интеркалята, что соответствует формуле  $[C_{24}]^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ . Данное соединение характеризуется максимальным зарядом графитовой матрицы с периодом идентичности  $I_c = 7,98 \text{ \AA}$ . Таким образом, были получены образцы бисульфата графита I-IV ступени с различным количеством

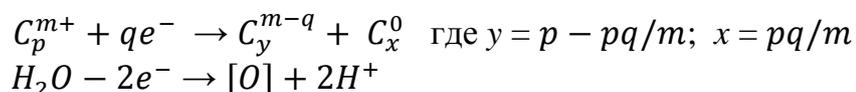
интеркалята в своей структуре и различной глубиной окисления графитовой матрицы.

**Таблица 3.** Значения периодов идентичности образцов бисульфата графита I, II, III и IV ступеней.

ИСГ	Номер ступени	I <sub>c</sub> , Å
Бисульфат графита	I	7,98
	II	11,29
	III	14,50
	IV	18,14

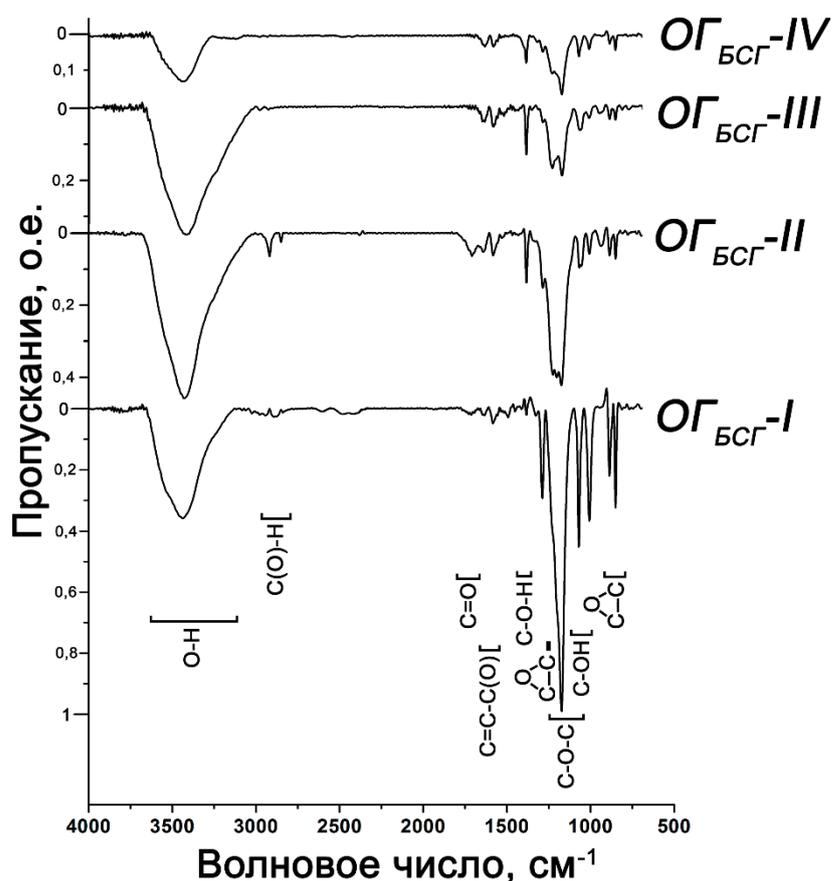
На второй стадии проводился гидролиз полученных ИСГ. Образцы ОГ, полученного путем гидролиза бисульфата графита ступени n, обозначаются в работе как ОГ<sub>БСГ-n</sub>.

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 [100]:



Гидролиз приводит к формированию нестехиометрического аддукта – окисленного графита – [C<sub>x</sub>][C<sub>y</sub>O<sub>z</sub>H<sub>w</sub>], содержащего кислородные функциональные группы.

Наличие функциональных кислородсодержащих групп в структуре окисленного графита на основе БСГ I, II, III, IV ступеней было подтверждено методом ИК-спектроскопии (**рис. 29**). На ИК спектре всех образцов в диапазоне ~3700-3100 см<sup>-1</sup> наблюдалась широкая полоса, относящаяся к валентным колебаниям О-Н связей в молекулах воды, сорбированных в межкристаллитном пространстве ОГ. Также в диапазоне ~1800-500 см<sup>-1</sup> наблюдается набор полос, относящихся к различным кислородсодержащим группам. В данном диапазоне присутствует широкая полоса с максимумом ~1170 см<sup>-1</sup>, которая включает в себя полосы, относящиеся к валентным колебаниям С-О-С и О-С-С связей карбоксильных групп (1250-1000 см<sup>-1</sup>).



**Рис. 29.** ИК-спектры образцов окисленного графита на основе бисульфата графита I, II, III и IV ступеней.

Полоса с максимумом  $\sim 1710 \text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  связи гидроксильных и карбонильных групп. Полосы с низкой интенсивностью в диапазоне  $1660\text{-}1580 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  связи, сопряженной с  $\text{C}=\text{O}$  связью. Полоса при  $\sim 1384 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  группы и полосы в диапазоне  $1075\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ , относятся к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{OH}$  связи. Также плечо, которое наблюдается при  $1260\text{-}1240 \text{ см}^{-1}$  у широкой полосы с максимумом  $\sim 1170 \text{ см}^{-1}$ , и две полосы в диапазоне  $900\text{-}840 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям кольца  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  эпоксигрупп. Наибольшей интенсивностью полос, относящихся к эпоксигруппам, по отношению к другим полосам обладает образец  $\text{OG}_{\text{BSG-I}}$ , при этом интенсивность данных полос заметно снижается с увеличением номера ступени исходного БСГ, что говорит об уменьшении количества эпоксигрупп с уменьшением глубины окисления графитовой матрицы. В то же время, при увеличении номера ступени заметно увеличивается интенсивность полосы при  $\sim 1384 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  группы.

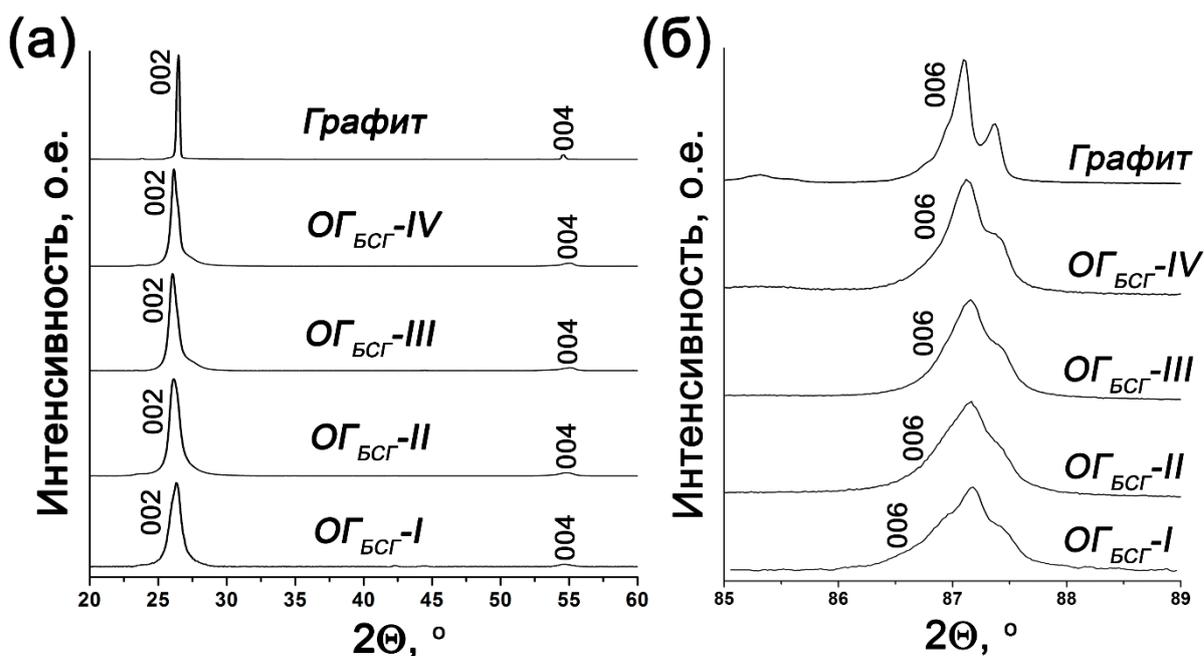
Количество функциональных групп на поверхности ОГ  $z+w$ , т.е. глубина окисления матрицы ОГ, увеличивается с уменьшением номера ступени БСГ, что ведет к увеличению привеса ( $\Delta m_{\text{ОГ}}$ ) образцов ОГ по сравнению с исходным графитом. Привес достигает 51 % для ОГ на основе БСГ I ступени (**таблица 4**).

**Таблица 4.** Характеристики образцов окисленного графита на основе бисульфата графита.

Образец	$\Delta m_{\text{ОГ}}$ , %	$d_{\text{ОГ}}$ , г/л	$L_{c(006)}$ , нм
ОГ <sub>БСГ-IV</sub>	6,0	320	43
ОГ <sub>БСГ-III</sub>	18,9	302	26
ОГ <sub>БСГ-II</sub>	26,0	236	24
ОГ <sub>БСГ-I</sub>	50,7	107	19

Согласно данным РФА, полученные образцы ОГ имеют планарную графитовую структуру с несколько увеличенным межплоскостным расстоянием  $d_{002} \sim 3,41 \text{ \AA}$ ., схожую со структурой исходного графита. На рентгенограмме ОГ наблюдаются характерные для графита рефлекс  $00l$ . При этом наблюдается заметное увеличение полуширины на полувысоте (ПШПВ) данных пиков для окисленного графита по сравнению с исходным графитом (**рис. 30 а**). Увеличение ПШПВ пиков ОГ с уменьшением номера ступени исходного БСГ от IV до I характеризует уменьшение размера кристаллитов  $L_c$  данных образцов (**рис. 30 б**) по сравнению с исходным графитом ( $L_c = 60 \text{ нм}$ ). Значения  $L_{c(006)}$ , рассчитанные по уравнению Шеррера, составляли 43; 26; 24 и 19 нм, соответственно, для образцов ОГ<sub>БСГ-IV</sub>, ОГ<sub>БСГ-III</sub>, ОГ<sub>БСГ-II</sub> и ОГ<sub>БСГ-I</sub> (**таблица 4**).

Таким образом, при формировании ОГ сохраняется планарная структура графитовых слоев, но в отличие от исходного графита, матрица окисленного графита характеризуется наличием кислородосодержащих групп. Исходя из сохранения планарной структуры ОГ, можно предположить, что данные группы образуются только на поверхностных слоях и боковых гранях кристаллитов графитовой матрицы. При этом, происходит заметное расщепление кристаллитов вдоль оси  $c$ .

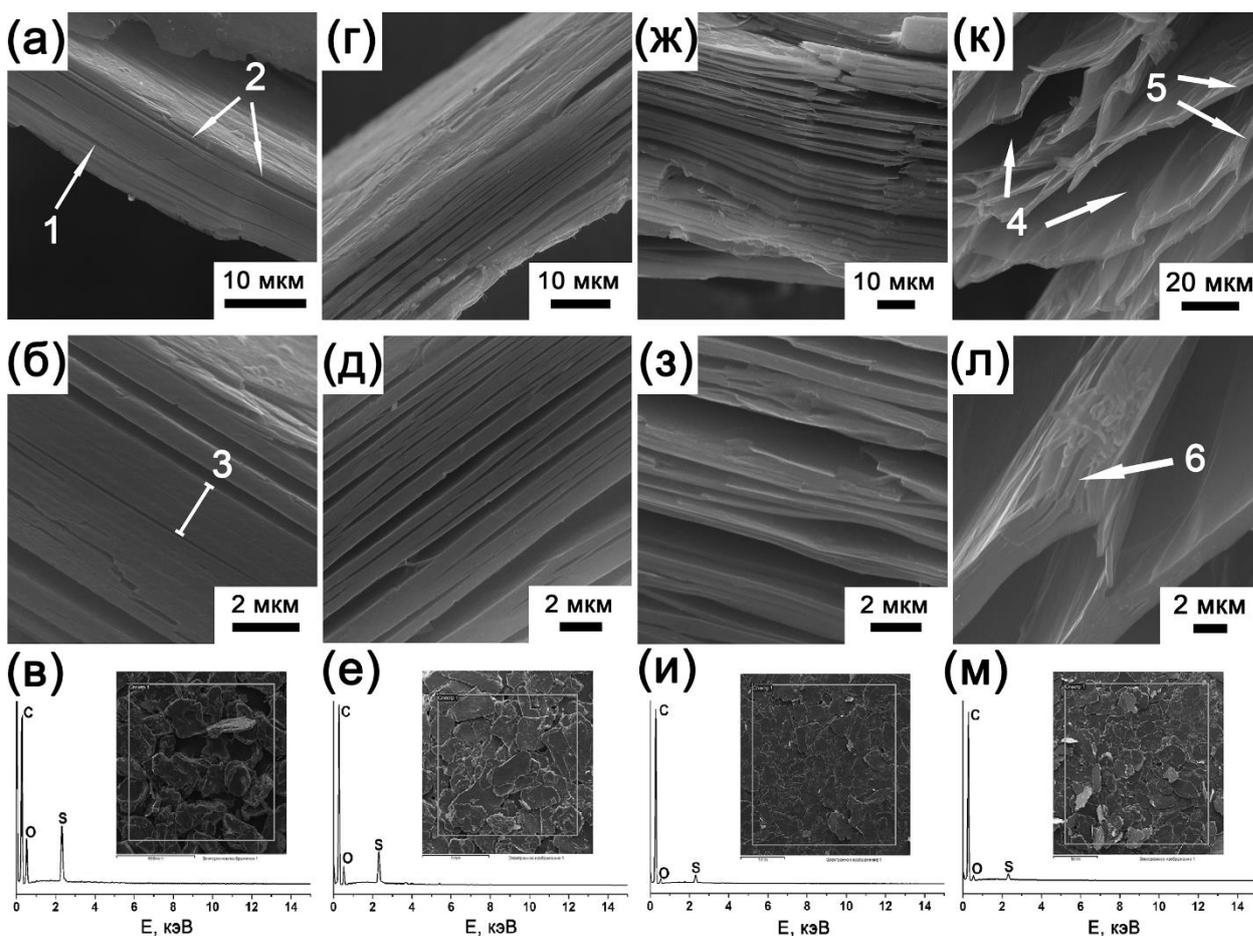


**Рис. 30.** Рентгенограммы образцов окисленного графита на основе бисульфата графита I, II, III и IV ступеней в диапазоне углов ( $2\theta$ ) 20-60 ° (пики 002 и 004)<sup>(а)</sup> и 85-89 ° (пик 006) (б).

Окисление графитовой матрицы при образовании ОГ в первую очередь происходит на дефектах частицы графита, что приводит к локальному переокислению графита в данных участках. Образуются окисленные области, зажатые между областями кристаллического графита, что ослабляет связь между смежными графитовыми пачками и ведет к дальнейшему окислению и образованию новых дефектов. Образование графитовых слоев с кислородными функциональными группами, приводит к значительному расслоению частицы ОГ с уменьшением номера ступени исходного ИСГ.

Частица  $\text{ОГ}_{\text{БСГ-IV}}$  имеет структуру, сходную со структурой исходного графита, но в ней наблюдается некоторое расслоение (**рис. 31 а (1), (2)**), при этом ширина нерасслоенного региона достигает нескольких микрометров (**рис. 31 б (3)**). Ширина нерасслоенных регионов ОГ уменьшается до десятых долей микрометра с увеличением глубины окисления графитовой матрицы (**рис. 31**), при этом наблюдается значительное расслоение частицы  $\text{ОГ}_{\text{БСГ-II}}$  по всей ее толщине (**рис. 31 ж, з**). В случае  $\text{ОГ}_{\text{БСГ-I}}$  формировалась чрезвычайно дефектная структура с значительной деформацией графитовых пачек. Расстояние между ними (**рис. 31 к, (4)**) было больше, чем ширина самой пачки (**рис. 31 к (5)**). Некоторое

расслоение также наблюдается внутри данных графитовых пачек на их сгибах с образованием участков с толщиной до 0,1 мкм (рис. 31 л (б)).



**Рис. 31.** Изображения СЭМ частиц окисленного графита (боковой вид) и EDX-спектры ОГ на основе бисульфата графита IV (а, б, в), III (г, д, е), II (ж, з, и), I (к, л, м) ступеней.

Увеличение дефектности и расслоение графитовой частицы с уменьшением номера ступени приводит к увеличению ее объема и, соответственно, уменьшению ее насыпной плотности ( $d_{OG}$ ) от 320 до 107 г/л при уменьшении номера ступени БСГ от IV до I (таблица 4).

Очистка ОГ от сульфата хрома осуществлялась путем его многократной промывки горячей водой на стеклянном пористом фильтре, что позволяло практически полностью очистить ОГ от примесей  $Cr_2(SO_4)_3$ . Методом EDX было подтверждено отсутствие соединений хрома в образцах полученного окисленного графита, EDX-спектры ОГ были получены с большой площади образцов (рис. 31 в, е, и, м). Наблюдалось только присутствие остаточной серы в образцах, которую не удалось удалить из ОГ даже после многократной промывки. Вероятно,

часть кислоты остается сорбированной в матрице окисленного графита  $[C_x][C_yO_zH_w] \cdot kH_2SO_4$ .

Таким образом, на первом этапе работы были получены образцы окисленного графита на основе бисульфата графита различных ступеней, характеризующиеся различной микро- и макроструктурой графитовой матрицы.

### **III.1.2. Терморасширенный графит и графитовая фольга на основе бисульфата графита**

Получение терморасширенного графита проводилось путем термолиза полученных образцов ОГ. При резком нагреве окисленного графита выделяющиеся газообразные продукты разложения кислородосодержащих групп и остаточной кислоты и испаряющаяся вода приводят к возникновению диспергирующего давления в межкристаллитном пространстве внутри графитовой частицы с последующим ее расширением, значительным увеличением ее объема и образованием червеобразной частицы ТРГ. Образцы окисленного графита на основе БСГ были вспенены при температурах 600, 800 и 1000 °С. Образцы ТРГ обозначаются как ТРГ<sub>БСГ-n-T</sub>, где n – номер ступени исходного БСГ, T – температура получения ТРГ.

Диспергирование графитовой матрицы в ходе терморасширения приводит к значительному увеличению объема графитовой частицы и уменьшению насыпной плотности полученного ТРГ. Насыпная плотность полученных образцов ТРГ<sub>БСГ-n-T</sub> также напрямую зависит от условий их получения. Насыпная плотность ТРГ ( $d_{ТРГ}$ ) уменьшается как с уменьшением номера ступени ИСГ, так и с ростом температуры получения ТРГ, что связано с ростом диспергирующего давления выделяющихся газов при увеличении их количества и при увеличении температуры получения.

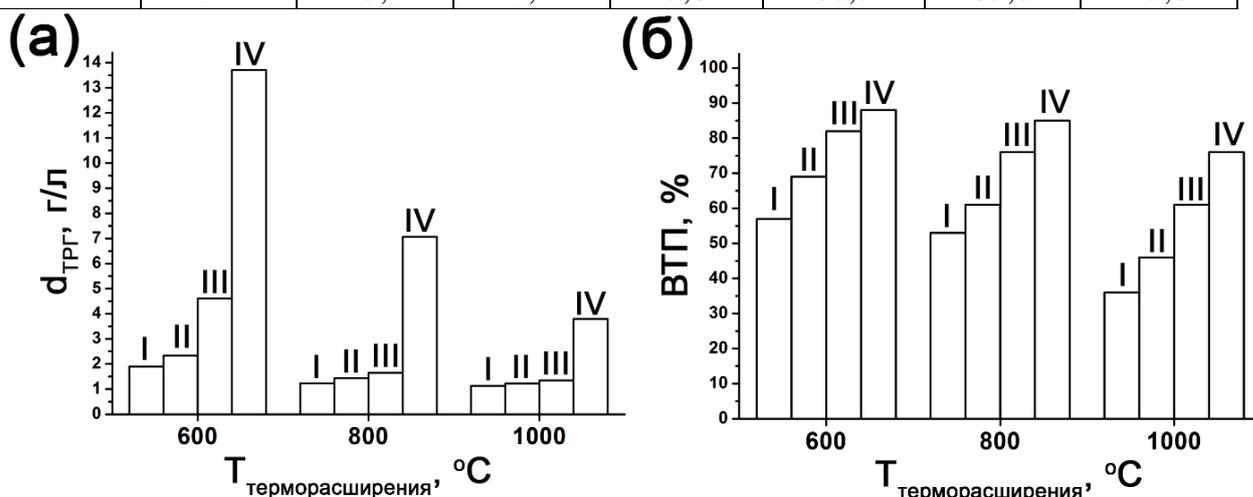
С уменьшением номера ступени исходного БСГ от IV до I происходит снижение насыпной плотности ТРГ в 7,2; в 5,9 и в 3,5 раза, соответственно, для температур терморасширения 600, 800 и 1000 °С (**рис. 32 а, таблица 5**).

Наиболее значительное уменьшение насыпной плотности с ростом температуры наблюдается для образцов ТРГ на основе БСГ более высоких ступеней. Насыпная плотность ТРГ<sub>БСГ-IV-T</sub> уменьшается в 3,6 раза при увеличении температуры терморасширения от 600 до 1000 °С. При терморасширении образца

ОГ<sub>БСГ-IV</sub> при температуре 600 °С не достигается достаточно высокого диспергирующего давления выделяющихся газов, что ведет к большей насыпной плотности ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub> (13,7 г/л), и лишь при дальнейшем увеличении температуры до 1000 °С достигаются достаточно низкие значения насыпной плотности ТРГ<sub>БСГ-IV-1000</sub> (3,8 г/л) (рис. 32 а, таблица 5). При этом, насыпная плотность образцов ТРГ<sub>БСГ-I-T</sub> уменьшается только в 1,7 раза с ростом температуры получения. Таким образом, увеличение температуры в большей степени оказывает влияние на диспергирование графитовой матрицы ТРГ на основе БСГ IV ступени. В то же время, для образцов ТРГ<sub>БСГ-I-T</sub> значительное диспергирование графитовой матрицы достигается уже при температуре получения 600 °С ( $d_{\text{ТРГ}} = 1,9$  г/л), и увеличение температуры оказывает меньшее влияние на их насыпную плотность. Для образца ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub> достигалось минимальное значение насыпной плотности – 1,1 г/л (таблица 5).

**Таблица. 5.** Значения насыпной плотности и выхода твердого продукта для образцов ТРГ полученных при температуре 600, 800 и 1000 °С на основе БСГ разных ступеней.

ИСГ	Номер ступени	$d_{\text{ТРГ}}$ , г/л ( $\pm 2$ отн.%)			ВТП, % ( $\pm 2$ отн.%)		
		600 °С	800 °С	1000 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
БСГ	I	1,89	1,23	1,13	57,2	52,9	35,7
	II	2,34	1,44	1,22	68,5	61,3	45,7
	III	4,6	1,65	1,35	82,3	76,3	60,5
	IV	13,7	7,1	3,8	88,3	85,0	75,6



**Рис. 32.** Зависимости насыпной плотности и выхода твердого продукта ТРГ от температуры терморасширения и номера ступени исходного бисульфата графита.

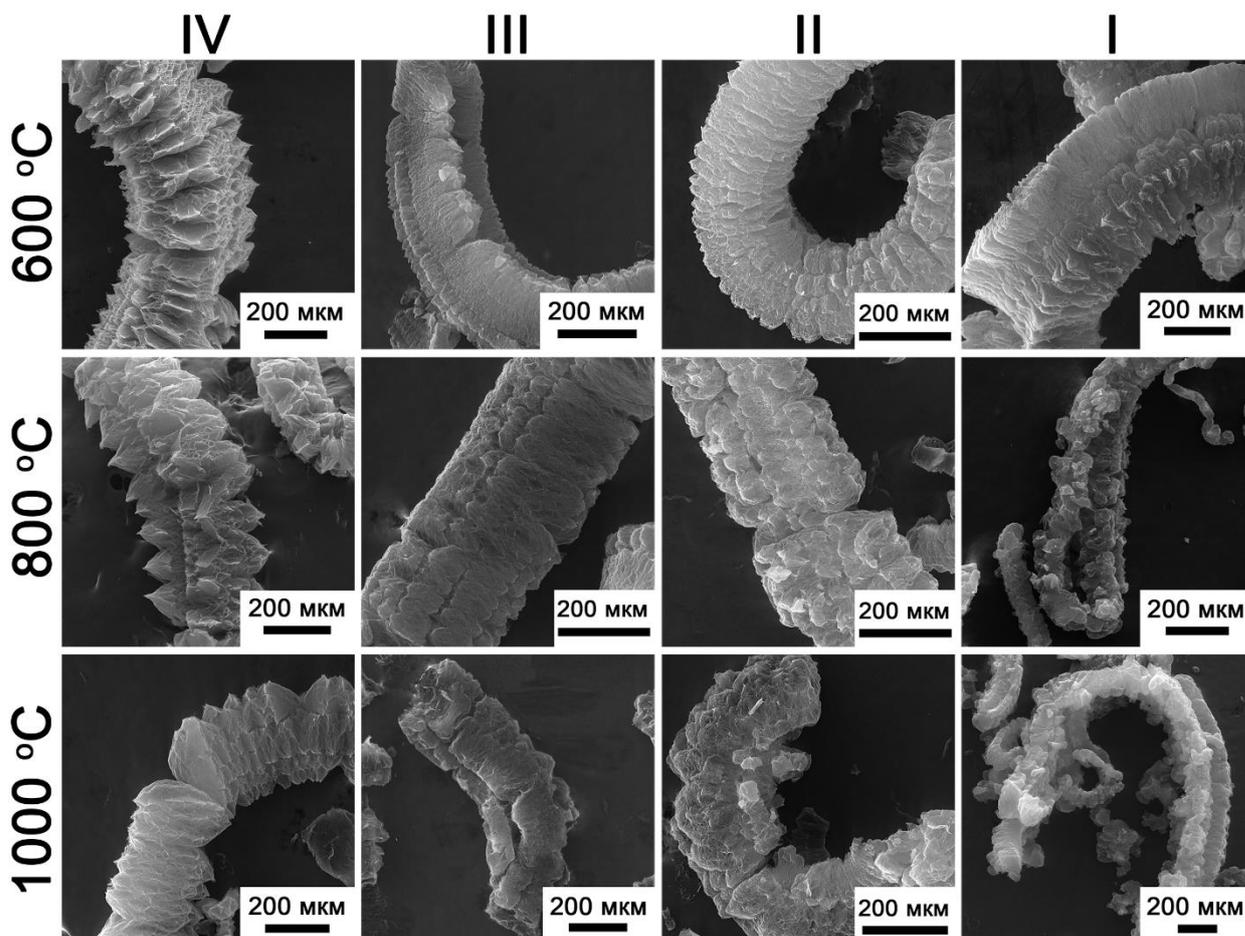
Выходы твердого продукта (ВТП) полученного ТРГ также уменьшаются как с уменьшением номера ступени ИСГ, что связано с большим количеством выделяющихся газов при термолизе ОГ, так и с ростом температуры терморасширения, что связано с частичным окислением графитовой матрицы (**рис. 32 б, таблица 5**). Образец ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub>, характеризовался минимальными значениями ВТП (36 %), в то время как максимальное значение ВТП (88 %) достигалось для образца ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub>.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследовались особенности морфологии частиц ТРГ, полученных в разных условиях. В частицах ТРГ<sub>БСГ-IV-T</sub> можно выделить характерные сегменты в форме плоских «баллонов» (**рис. 33 IV**). В то же время, форма частиц ТРГ, полученных на основе меньших ступеней БСГ, близка к цилиндрической, в которой данные сегменты менее выражены (**рис. 33 III, II, I**). Вероятно, форма данных сегментов связана с исходной толщиной нерасслоенной графитовой области в структуре ОГ. Для ОГ<sub>БСГ-IV</sub> данная область достаточно велика и при терморасширении образует отдельный сегмент. По мере увеличения дефектности частицы ОГ с уменьшением номера ступени БСГ, заметно увеличивается расслоение в графитовой матрице с уменьшением толщины графитовых пачек, которые при дальнейшем терморасширении образуют сегмент небольшой толщины, и его трудно выделить внутри частицы ТРГ.

Увеличение температуры получения приводит к повреждению частицы ТРГ. При увеличении температуры до 800 °С и 1000 °С наблюдается формирование трещин по всей оси частиц ТРГ<sub>БСГ-I-800</sub> и ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub> (**рис. 33 I-800, 1000 °С**). Увеличение температуры до 1000 °С также приводит к значительному повреждению частиц ТРГ<sub>БСГ-III-1000</sub> и ТРГ<sub>БСГ-II-1000</sub> (**рис. 33 III, II-1000 °С**). ТРГ в данных случаях представлен в виде достаточно разрыхленных и поврежденных частиц, образующихся вследствие значительного увеличения диспергирующего давления выделяющихся газов.

Разделение смежных графитовых пачек в пространстве и их сдвиг относительно друг друга приводит к формированию своеобразных ячеек в структуре частицы ТРГ, толщина стенок которых сопоставима с размером

кристаллитов графита [71]. Таким образом, структура данных стенок, по сути, представлена графитом с полостями в межкристаллитном пространстве.



**Рис. 33.** Изображение СЭМ внешней формы частиц ТРГ, полученных при 600, 800 и 1000 °С на основе бисульфата графита IV, III, II, I ступеней.

Была изучена морфология данных ячеек в структуре ТРГ в зависимости от номера ступени исходного БСГ и температуры терморасширения. На **рис. 34** показаны изображения СЭМ морфологии частиц ТРГ<sub>БСГ-n-T</sub>. Для наглядности, приведены схематические изображения структуры, на которых черным линиям соответствуют стенки ячеек на изображениях СЭМ.

Частицы ТРГ, полученные при 600 °С, обладают выраженной ячеистой структурой (**рис. 34** IV, III, II, I-600 °С), хотя в структуре ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub> наблюдается частичное разупорядочение углеродных стенок (**рис. 34** I-600 °С). Увеличение температуры терморасширения до 800 °С приводит к разупорядочению и повреждению углеродных ячеек. В случае ТРГ<sub>БСГ-III-800</sub> и ТРГ<sub>БСГ-IV-800</sub> можно выделить отдельные упорядоченные участки с ячеистой структурой (**рис. 34**

IV, III-800 °C); в структуре ТРГ<sub>БСГ-II-800</sub> данные участки становятся менее различимыми (**рис. 34** II-800 °C); в то время как в структуре ТРГ<sub>БСГ-I-800</sub> наблюдается значительное разупорядочение углеродных пачек в пространстве, и ячеистой структуры практически не наблюдается (**рис. 34** I-800 °C). При дальнейшем увеличении температуры до 1000 °C наблюдается уже значительное разупорядочение и повреждение ячеистой структуры ТРГ на основе всех ступеней БСГ (**рис. 34** IV, III, II, I-1000 °C). Отдельные ячейки можно выделить только в структуре ТРГ<sub>БСГ-IV-1000</sub> (**рис. 34** IV-1000 °C), в то время как частицы ТРГ на основе БСГ III, II и I ступеней практически полностью состоят из углеродных пачек, разупорядоченных в пространстве (**рис. 34** III, II, I-1000 °C).

Еще одна характерная особенность, которую можно наблюдать на схематическом изображении структуры ТРГ (**рис. 34**), это увеличение дисперсности графитовой матрицы, т.е. количества образовавшихся углеродных частиц в объеме отдельной частицы ТРГ, как с ростом температуры от 600 до 1000 °C, так и с уменьшением номера ступени БСГ от IV до I.

Например, в случае ТРГ, полученного при 800 °C, при уменьшении номера ступени БСГ от IV к I, достаточно упорядоченная структура с характерными взаимосвязанными углеродными стенками значительно расщепляется с образованием множества отдельных графитовых частиц, разупорядоченных в пространстве (**рис. 34** IV, III, II, I-800 °C). Аналогичное диспергирование графитовой структуры ТРГ наблюдается и с ростом температуры получения от 600 до 1000 °C. В случае ТРГ на основе БСГ I ступени относительно взаимосвязанная ячеистая структура ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub> расщепляется и переходит в структуру ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub>, с разупорядоченными углеродными частицами (**рис. 34** I-600, 800, 1000 °C).

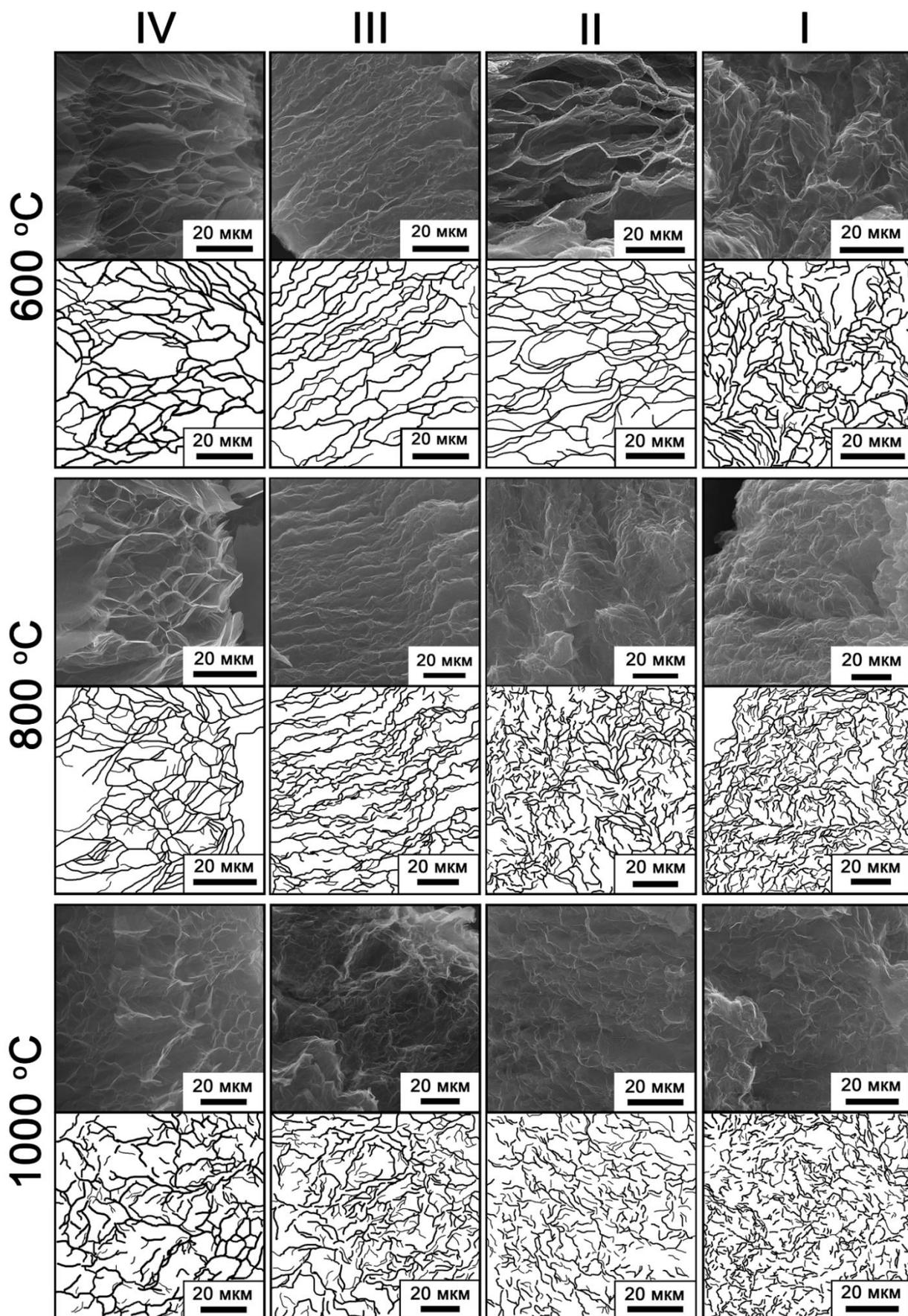
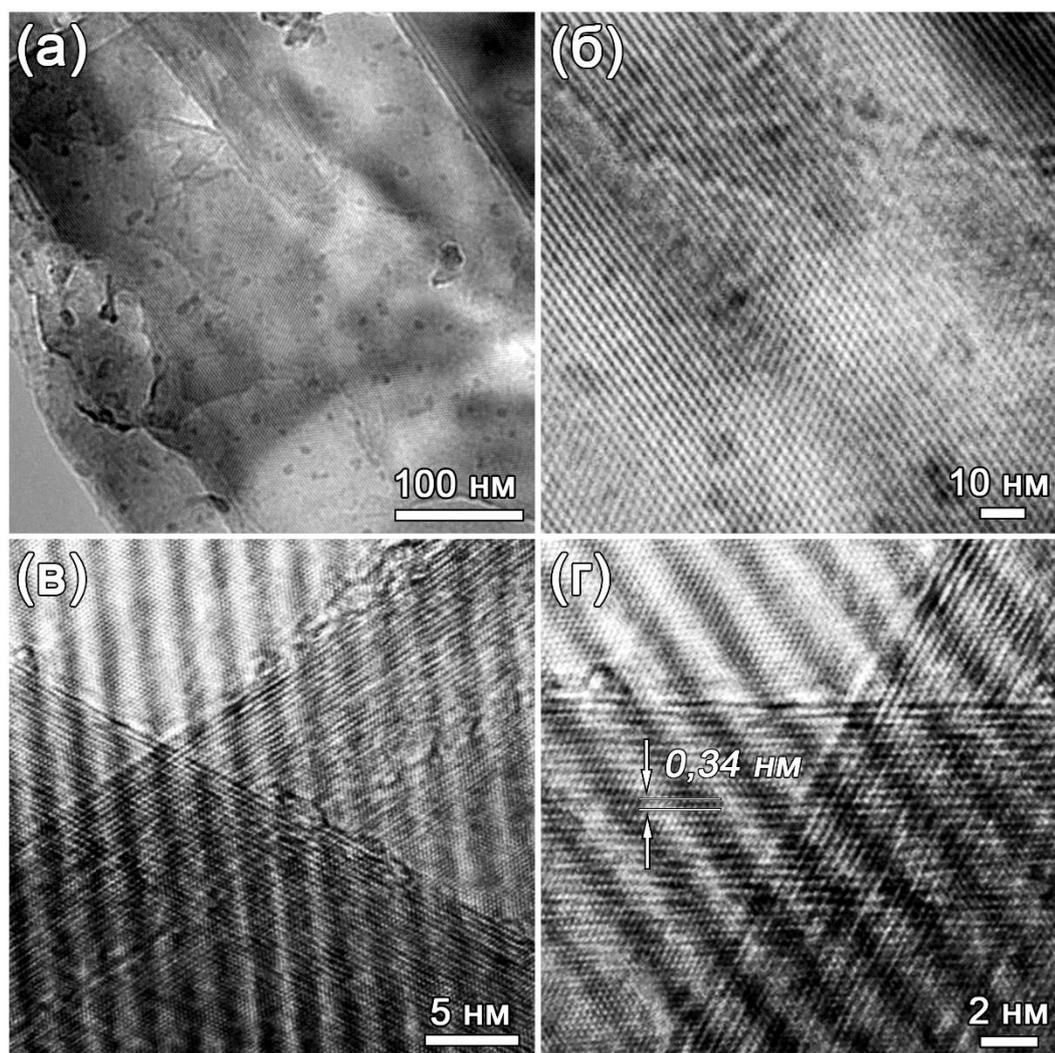


Рис. 34. Изображение СЭМ ячеистой морфологии частиц ТРГ, полученных при 600, 800 и 1000 °С на основе БСГ IV, III, II, I ступеней.

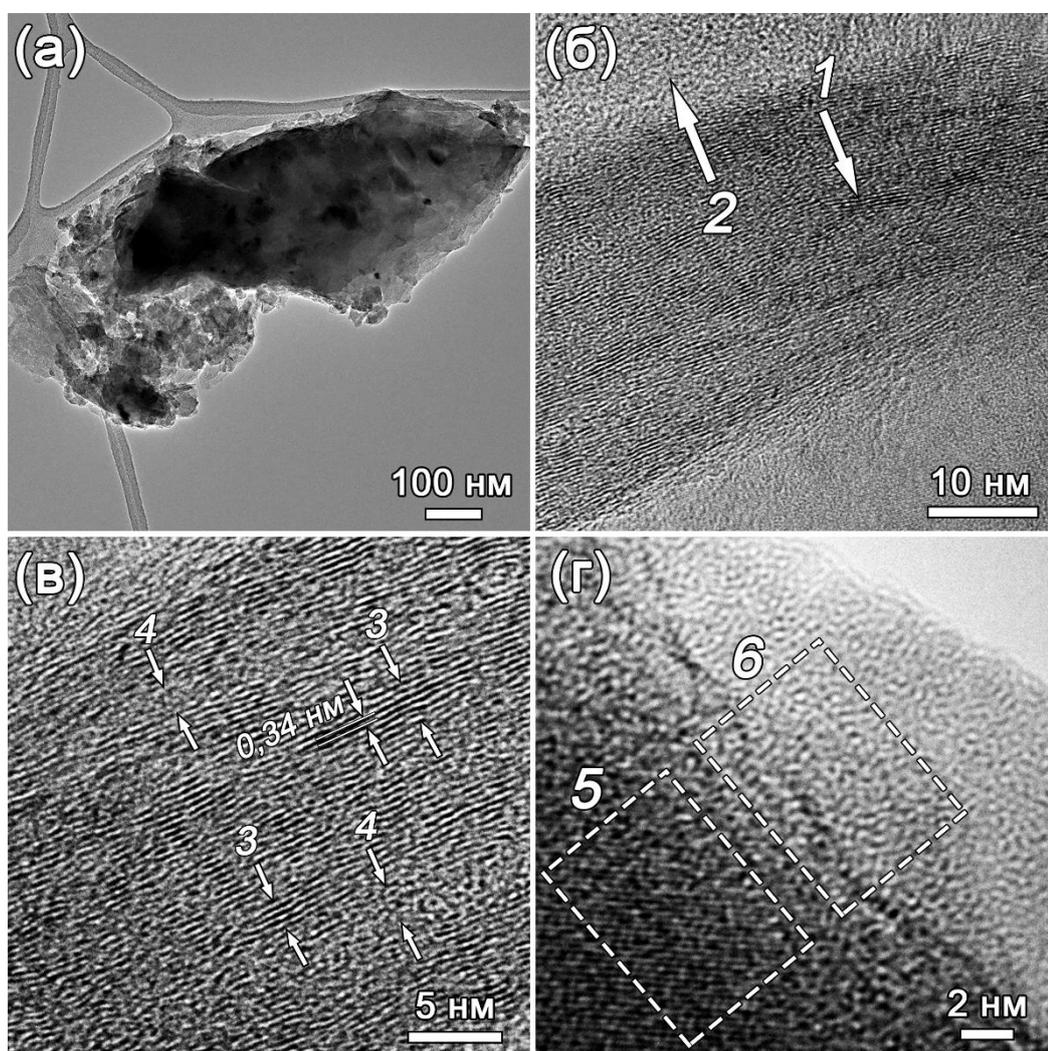
Микроструктура терморасширенного графита была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. На **рис. 35** приведены изображения ПЭМ образца ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub>, полученного при 600 °С на основе бисульфата графита IV ступени. При диспергировании ТРГ в изопропиловом спирте были получены отдельные углеродные частицы, которые составляют стенки вышеописанных ячеек в структуре ТРГ (**рис. 35 а**). Микроструктура данного образца характеризовалась широкими областями кристалличности до десятков нанометров (**рис. 35 б**) и представляла собой параллельно упорядоченные графитовые слои с межплоскостным расстоянием 0,34 нм (**рис. 35 в, г**).



**Рис. 35.** Изображения ПЭМ образца ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub>, полученного при 600 °С на основе бисульфата графита IV ступени.

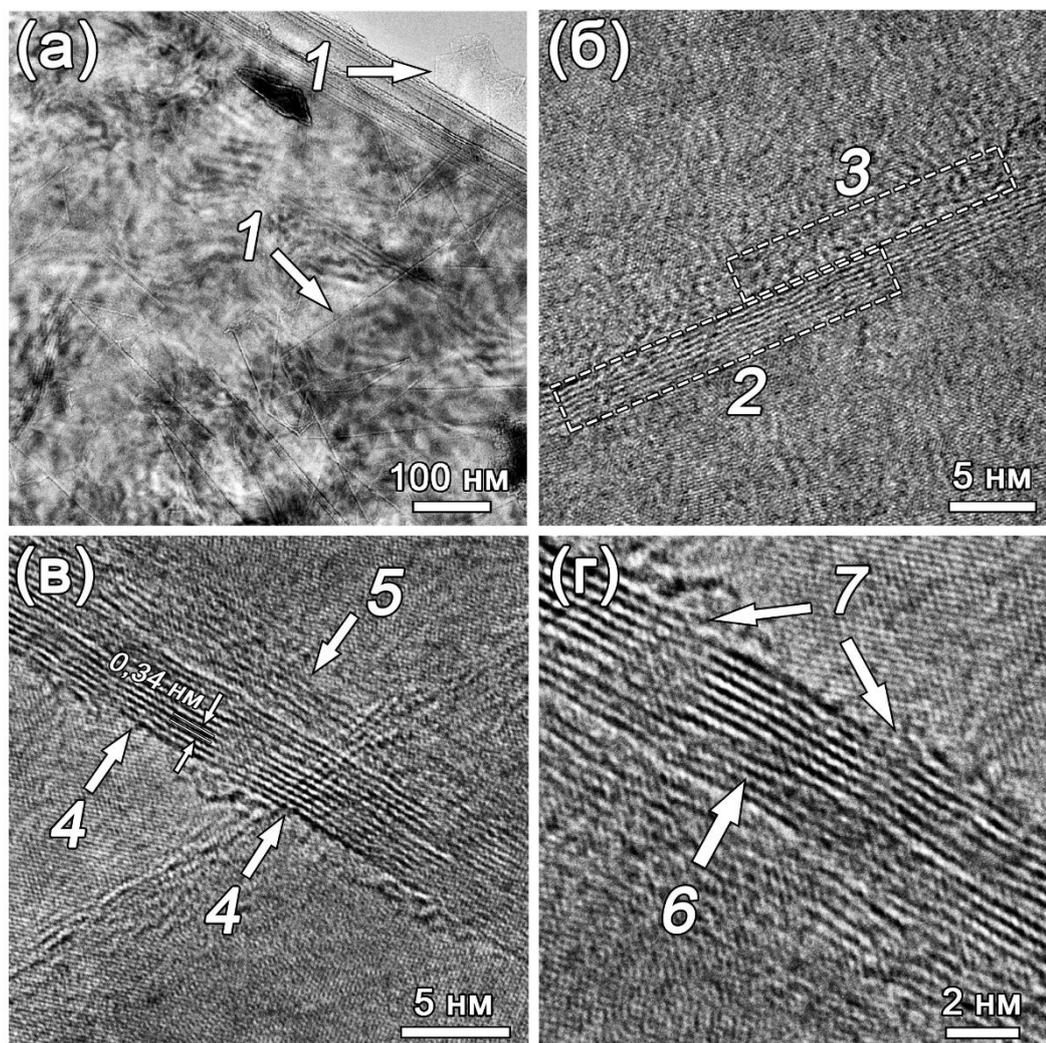
На **рис. 36** приведены изображения ПЭМ образца ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub> на основе БСГ I ступени. Аналогично путем диспергирования в изопропиловом спирте были получены отдельные углеродные частицы, составляющие ТРГ (**рис. 36 а**). В данной

частице присутствовали как области относительно упорядоченных углеродных пачек, имеющих слоистую структуру (рис. 36 б (1)), так и области аморфной фазы, в которых отсутствовал дальний порядок расположения углеродных слоев (рис. 36 б (2)). В области с высоким упорядочением углеродной структуры наблюдались слоистые участки графита (рис. 36 в (3)) с межплоскостным расстоянием 0,34 нм. Толщина упорядоченных участков вдоль оси *a* составляет от 2 до 10 нм. Между данными упорядоченными областями присутствовали области с разупорядоченной фазой аморфного углерода (рис. 36 в (4)). В некоторых участках наблюдается переход упорядоченных областей (рис. 36 г (5)) в достаточно широкие области с аморфным углеродом (рис. 36 г (6)).



**Рис. 36.** Изображения ПЭМ образца ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub>, полученного при 600 °С на основе бисульфата графита I ступени.

Изменение микроструктуры образца ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub>, полученного при 1000 °С на основе БСГ I ступени, по сравнению с образцом ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub> также было изучено методом ПЭМ (рис. 37).



**Рис. 37.** Изображения ПЭМ образца ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub>, полученного при 1000 °С на основе бисульфата графита I ступени.

На поверхности частицы наблюдаются разориентированные графитовые пачки, а также отдельные графеновые слои (рис. 37 а (1)). Их образование, вероятно, связано с максимальным диспергирующим давлением, возникающим в данных условиях при терморасширении ОГ<sub>БСГ-I</sub>. Микроструктура образца ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub>, полученного при 1000 °С, была представлена углеродными пачками (рис. 37 б (2)) и граничащими с ними узкими областями аморфного углерода (рис. 37 б (3)). Углеродные пачки состоят из графитовых слоев с межплоскостным расстоянием 0,34 нм (рис. 37 в (4)). На границе данной пачки наблюдается деструкция слоев и их разупорядочение (рис. 37 в (5)). Внутри данных пачек

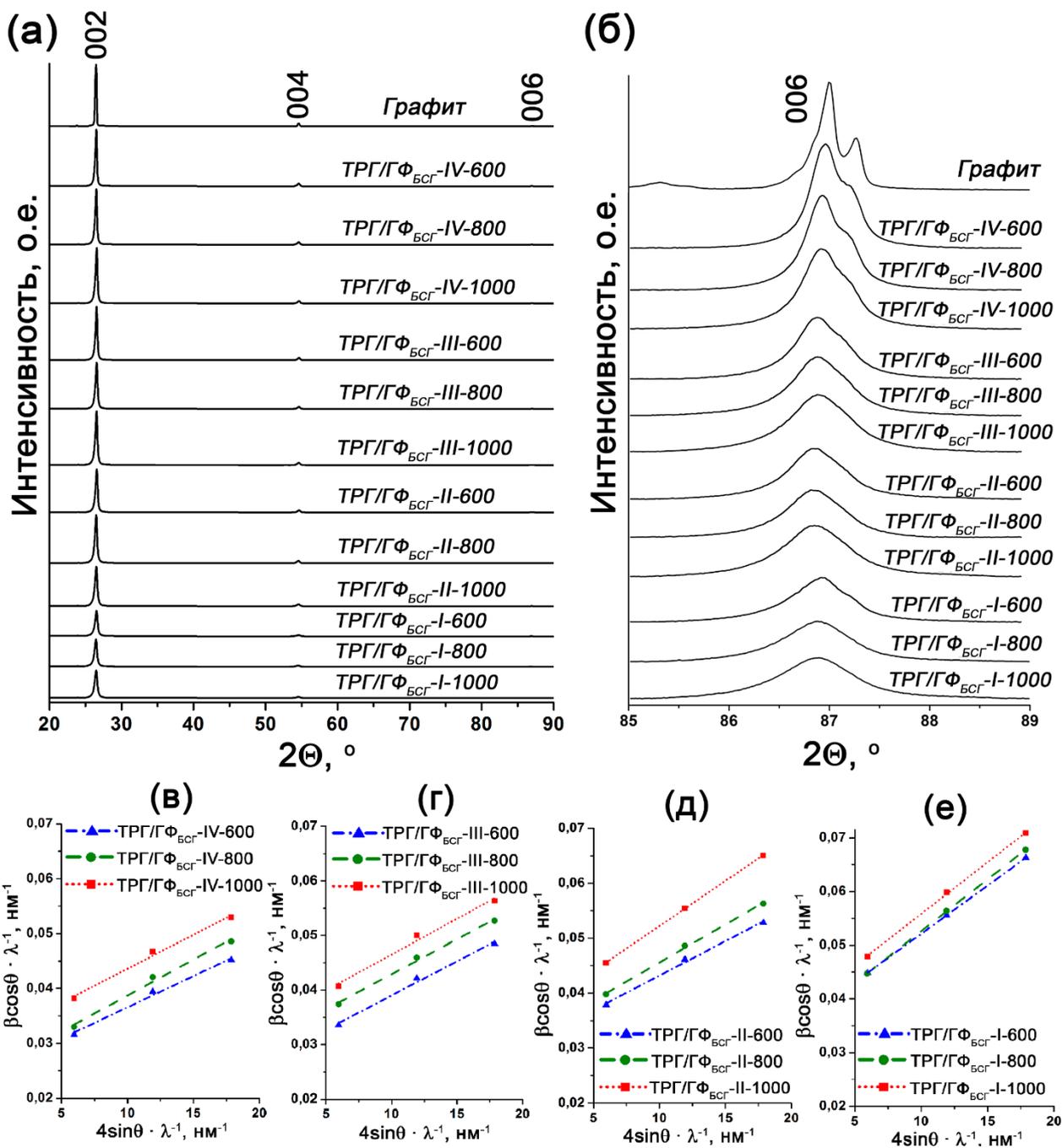
(рис. 37 г (6)) также наблюдаются поврежденные области (рис. 37 г (7)). В образце ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub> не наблюдалось значительной доли аморфного углерода в сравнении с образцом ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub>. Выход ТРГ при терморасширении ОГ<sub>БСГ-I</sub> уменьшается от 57,2 до 35,7 % с ростом температуры от 600 до 1000 °С. Вероятно, происходит окисление аморфного углерода в структуре ТРГ при высокой температуре, с чем и связано резкое уменьшение выхода ТРГ после термообработки.

Таким образом, на данном этапе исследования были получены образцы терморасширенного графита при разной температуре и на основе различных ступеней ИСГ, охарактеризована цепочка превращений, осуществляющихся при получении ТРГ, и структура каждого промежуточного соединения (исходного графита, ИСГ, ОГ) и конечного ТРГ.

Структура ТРГ представлена взаимосвязанными углеродными пачками. Прессование ТРГ приводит к параллельному упорядочению графитовых пачек в направлении, перпендикулярном приложенному давлению, с формированием материала графитовой фольги.

Образцы графитовой фольги с одинаковой плотностью  $1,00 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup> 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<sub>БСГ-n-T</sub>.

На рентгенограммах всех образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-n-T</sub> наблюдались пики (00 $l$ ) фазы графита (рис. 38 а): независимо от условий получения, ТРГ и ГФ по своей кристаллической структуре представляют собой графит с рассчитанным межплоскостным расстоянием 3,36 Å. При этом, наблюдалось заметное уширение пиков (00 $l$ ) ТРГ/ГФ на основе БСГ по сравнению с исходным графитом, что указывает на уменьшение размера кристаллитов ТРГ/ГФ вдоль оси  $c$  ( $L_c$ ) (рис. 38 а, б).



**Рис. 38.** Рентгенограммы образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ</sub>-n-Т на основе бисульфата графита в диапазоне углов 20-90 ° (а) и 85-89 ° (б), зависимости для расчета размеров кристаллитов вдоль оси *c* и микронапряжений, полученные методом Вильямсона-Холла для образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ</sub>-n-Т на основе бисульфата графита IV (в), III (г), II (д), I (е) ступеней.

Размер кристаллитов вдоль оси *c* ( $L_{c(006)}$ ) для ряда образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ</sub>-n-Т был рассчитан по формуле Шеррера. Значение  $L_{c(006)}$  уменьшался с уменьшением номера ступени ИСГ (таблица 6). При этом размеры кристаллитов ТРГ/ГФ на основе БСГ IV ступени 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<sub>БСГ-I-1000</sub> характеризовался минимальным размером кристаллитов  $L_{c(006)}$  – 12 нм, образец ТРГ/ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> характеризовался значением  $L_{c(006)}$  – 16 нм.

**Таблица 6.** Значения размеров кристаллитов вдоль оси  $c$ , рассчитанные по уравнению Шеррера ( $L_{c(006)}$ ), значения размеров кристаллитов вдоль оси  $c$  ( $L_{c(WH)}$ ) и микронапряжений ( $\epsilon_{напр.}$ ), рассчитанные методом Вильямсона-Холла, для образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-n-T</sub>, полученных на основе бисульфата графита.

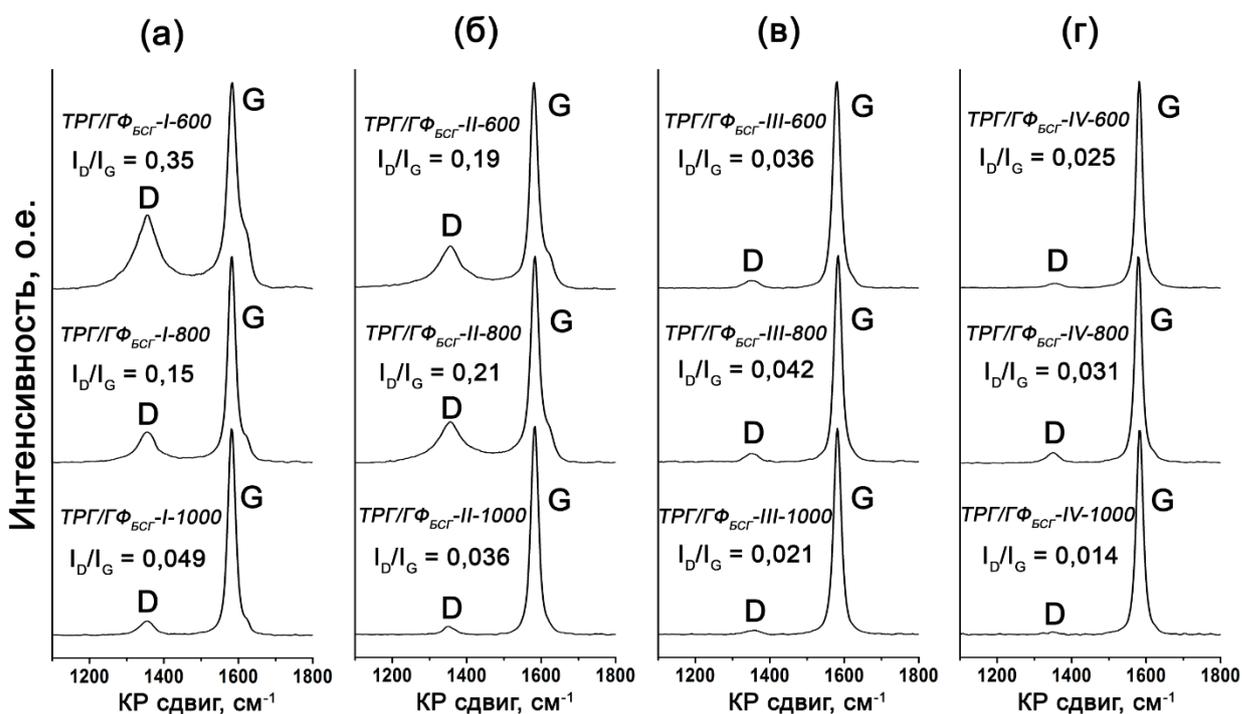
Номер ступени БСГ	Температура получения ТРГ, °С								
	600	800	1000	600	800	1000	600	800	1000
	$L_{c(006)}$ , нм			$L_{c(WH)}$ , нм			$\epsilon_{напр.}$		
I	16	14	12	29,3±0,1	30,0±0,1	27,3±0,4	0,00180 ±0,00001	0,00193 ±0,00001	0,00193 ±0,00005
II	18	16	14	32,6±1,1	31,5±0,7	27,9±0,1	0,00125 ±0,00008	0,00139 ±0,00006	0,00164 ±0,00001
III	21	18	15	38±2	33,3±1,2	30,0±1,7	0,0012539 ±0,00011	0,00128 ±0,00009	0,00131 ±0,00015
IV	33	28	23	40±2	39±2	32,0±1,4	0,00114 ±0,00010	0,00131 ±0,00013	0,00124 ±0,00011

Размер кристаллитов вдоль оси  $c$  ( $L_{c(WH)}$ ) для данного ряда ТРГ/ГФ также был определен методом Вильямсона-Холла, который позволяет учесть вклад в уширение пиков ( $00l$ ) микронапряжений ( $\epsilon_{напр.}$ ) в графитовой матрице. На **рис. 38 в-е** изображены зависимости, полученные методом Вильямсона-Холла. Значение микронапряжений соответствует тангенсу угла наклона кривой на графиках, а точка пересечения данной кривой оси  $y$  соответствует значению  $1/L_{c(WH)}$ . Значения размеров кристаллитов  $L_{c(WH)}$ , рассчитанные по методу Вильямсона-Холла, были выше значений  $L_{c(006)}$ , рассчитанных по формуле Шеррера, благодаря учету микронапряжений в уширение пиков ( $00l$ ). Увеличение наклона кривой на **рис. 38 в-е** с уменьшением номера ступени ИСГ обусловлена увеличением вклада микронапряжений в уширение пиков ( $00l$ ), который наиболее значителен для образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-I-T</sub>. Значения  $L_{c(WH)}$  ТРГ/ГФ также уменьшались с уменьшением номера ступени БСГ. Значения  $L_{c(WH)}$  с ростом температуры получения ТРГ для образца ТРГ/ГФ<sub>БСГ-IV-T</sub> заметно уменьшались и не изменялись для ТРГ/ГФ<sub>БСГ-I-T</sub> (**таблица 6**).

Структура ряда образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-n-T</sub> была также изучена методом спектроскопии КР (**рис. 39**). КР спектры всех образцов характеризовались

наличием пиков при  $1581\text{ см}^{-1}$  и  $1355\text{ см}^{-1}$  (длина волны возбуждающего света  $532\text{ нм}$ ). Согласно работам [15,18,19], 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 [15]. Увеличение интенсивности D пика по сравнению с интенсивностью G пика при этом соответствует преобразованию упорядоченного кристаллического графита в разупорядоченную аморфную фазу.

В зависимости от условий получения ГФ менялось соотношение интенсивности D и G пиков  $I_D/I_G$ . Более высокое соотношение  $I_D/I_G$  характерно для образцов ГФ из терморасширенного графита, полученного при  $600$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  на основе БСГ I и II ступени (рис. 39 а, б).



**Рис. 39.** КР спектры и значения соотношения интенсивностей D пика и G пика  $I_D/I_G$  образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-n-T</sub> на основе бисульфата графита I (а), II (б), III (в), IV (г) ступеней.

На КР спектре образца ТРГ/ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> наблюдается узкий G пик и D пик с низкой интенсивностью ( $I_D/I_G = 0,025$ ), что характеризует данный образец, как графит с высокой степенью кристаллического совершенства (**рис. 39 в**).

На КР спектре образца ТРГ/ГФ<sub>БСГ-I-600</sub>, 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. 39 а**). Высокая интенсивность D пика указывает на наличие беспорядка, вызванного образованием аморфного углерода [15], присутствие которого также было подтверждено методом ПЭМ.

Увеличение температуры получения ТРГ до 1000 °С приводит к заметному уменьшению интенсивности D пика для всех образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-n-1000</sub> (**рис. 39**). Соотношение  $I_D/I_G$  для ТРГ/ГФ<sub>БСГ-I-1000</sub> составило 0,049 (**рис. 39 а**). Данное уменьшение интенсивности D пика, связано с окислением большей части аморфного углерода в структуре ТРГ при высокой температуре его получения 1000 °С.

Для ТРГ/ГФ на основе БСГ II ступени соотношение  $I_D/I_G$  практически не изменяется с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С, но также значительно падает с последующим ростом до 1000 °С (**рис. 39 б**). Аналогичные тенденции наблюдаются и для образцов ГФ на основе БСГ III и IV ступеней, но с значительно меньшими значениями  $I_D/I_G$ , что говорит о их более высоком кристаллическом совершенстве (**рис. 39 в, г**).

Таким образом, в ходе получения терморасширенного графита исходная графитовая матрица претерпевает ряд изменений как на микро-, так и на макроструктурном уровне. При прессовании ТРГ с большей или меньшей степенью диспергирования графитовой матрицы и различной долей аморфного углерода формируется материал графитовой фольги с различной микроструктурой и с различными значениями газопроницаемости.

## **III.2. Исследование газопроницаемости графитовой фольги на основе бисульфата графита**

### **III.2.1. Влияние номера ступени бисульфата графита на газопроницаемость графитовой фольги**

Одной из задач исследования было изучить влияние условий получения ГФ на ее газопроницаемость и определить, в каких условиях получается материал с минимальной проницаемостью. Как уже отмечалось выше, два основных фактора оказывают значительное влияние на структуру и состав ГФ - это номер ступени исходного ИСГ и температура получения ТРГ. На данном этапе исследования изучалась зависимость проницаемости ГФ от номера ступени исходного бисульфата графита. Стоит отдельно отметить, что в данном разделе рассматриваются зависимости газопроницаемости ГФ только от номера ступени исходного ИСГ для каждой фиксированной температуры получения ТРГ, и не акцентируется внимание на влиянии температурного фактора на газопроницаемость. Влияние температуры получения ТРГ на газопроницаемость ГФ будет подробно рассматриваться в следующем разделе.

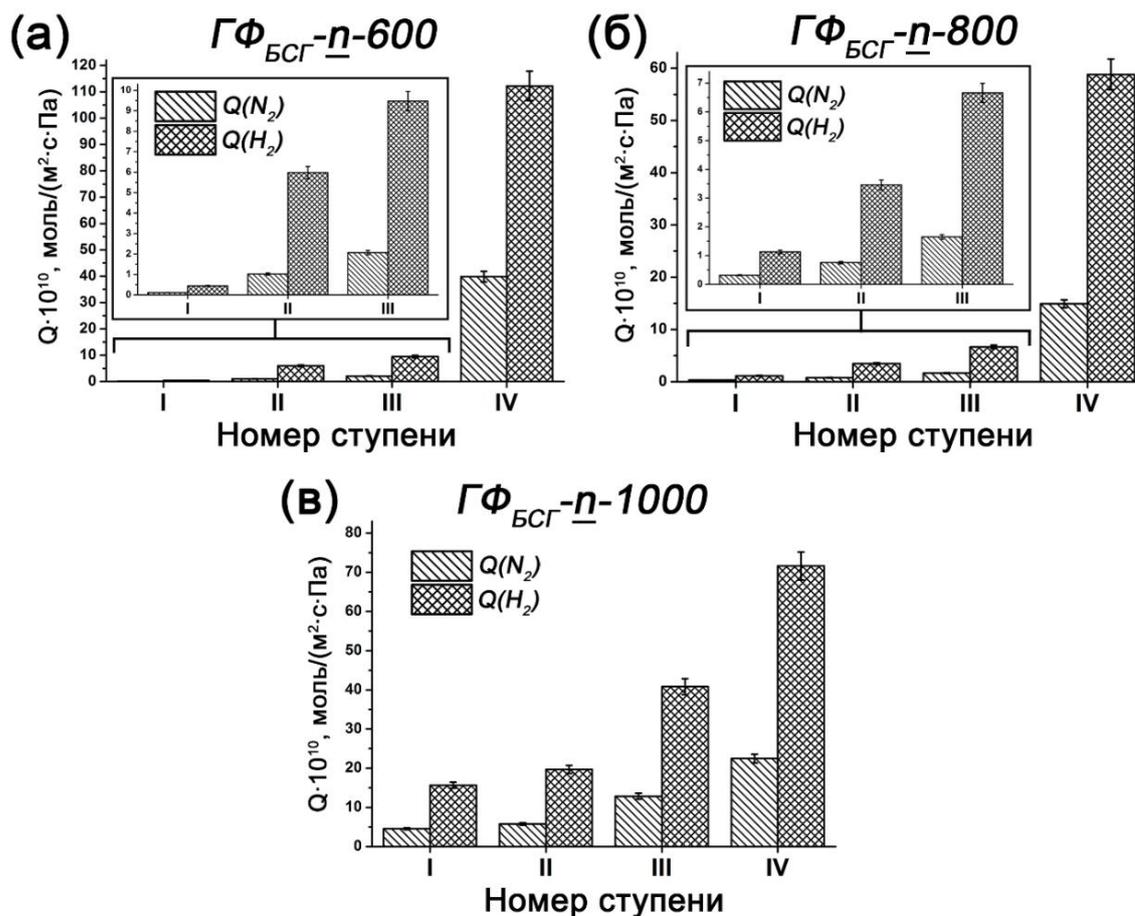
Исследование газопроницаемости ГФ в направлении, параллельном оси прессования, проводилось в диффузионной ячейке дифференциальным методом. Данный метод хорошо подходит для исследования, проводимого в настоящей работе, т.к. позволяет оценить проницаемость в широком диапазоне. Поток исследуемого газа подавался с одной стороны ГФ. Газ, прошедший через графитовую фольгу под действием градиента парциального давления ( $\Delta p = 1$  атм), попадал в поток газа-носителя и поступал на газовый хроматограф, с помощью которого определялась концентрация исследуемого газа в смеси с газом-носителем, далее вычислялся поток газа через ГФ и проницаемость. Исследовалась проницаемость двух газов: азота и водорода. Азот был выбран как стандартный газ для исследования герметичности уплотнительных материалов. В качестве второго газа был выбран водород как газ, обладающий меньшей молекулярной массой и диаметром молекулы по сравнению с азотом.

Была измерена проницаемость азота  $Q(N_2)$  и водорода  $Q(H_2)$  через диск из ГФ с толщиной 0,6 мм и плотностью  $1 \text{ г/см}^3$  и получены зависимости газопроницаемости ГФ от номера ступени исходного ИСГ. Для ГФ на основе БСГ

наблюдается увеличение проницаемости азота и водорода с ростом номера ступени ИСГ (рис. 40, таблица 7).

**Таблица 7.** Значения проницаемостей азота и водорода ГФ на основе БСГ различных ступеней для температур получения ТРГ 600, 800, 1000 °С.

Образец	$T_{ТРГ}, ^\circ\text{C}$	Номер ступени БСГ	$Q(N_2) \cdot 10^{10},$ моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ )	$Q(H_2) \cdot 10^{10},$ моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ )
ГФ <sub>БСГ-I-600</sub>	600	I	0,11±0,01	0,44±0,01
ГФ <sub>БСГ-II-600</sub>		II	1,00±0,04	6,0±0,4
ГФ <sub>БСГ-III-600</sub>		III	2,1±0,1	9,5±0,2
ГФ <sub>БСГ-IV-600</sub>		IV	39,8±1,9	112±4
ГФ <sub>БСГ-I-800</sub>	800	I	0,32±0,02	1,11±0,04
ГФ <sub>БСГ-II-800</sub>		II	0,76±0,02	3,5±0,1
ГФ <sub>БСГ-III-800</sub>		III	1,7±0,1	6,7±0,2
ГФ <sub>БСГ-IV-800</sub>		IV	14,9±0,6	58,8±1,7
ГФ <sub>БСГ-I-1000</sub>	1000	I	4,5±0,1	15,7±0,5
ГФ <sub>БСГ-II-1000</sub>		II	5,8±0,1	19,7±0,4
ГФ <sub>БСГ-III-1000</sub>		III	12,9±0,4	40,8±1,3
ГФ <sub>БСГ-IV-1000</sub>		IV	22,5±0,5	72±3



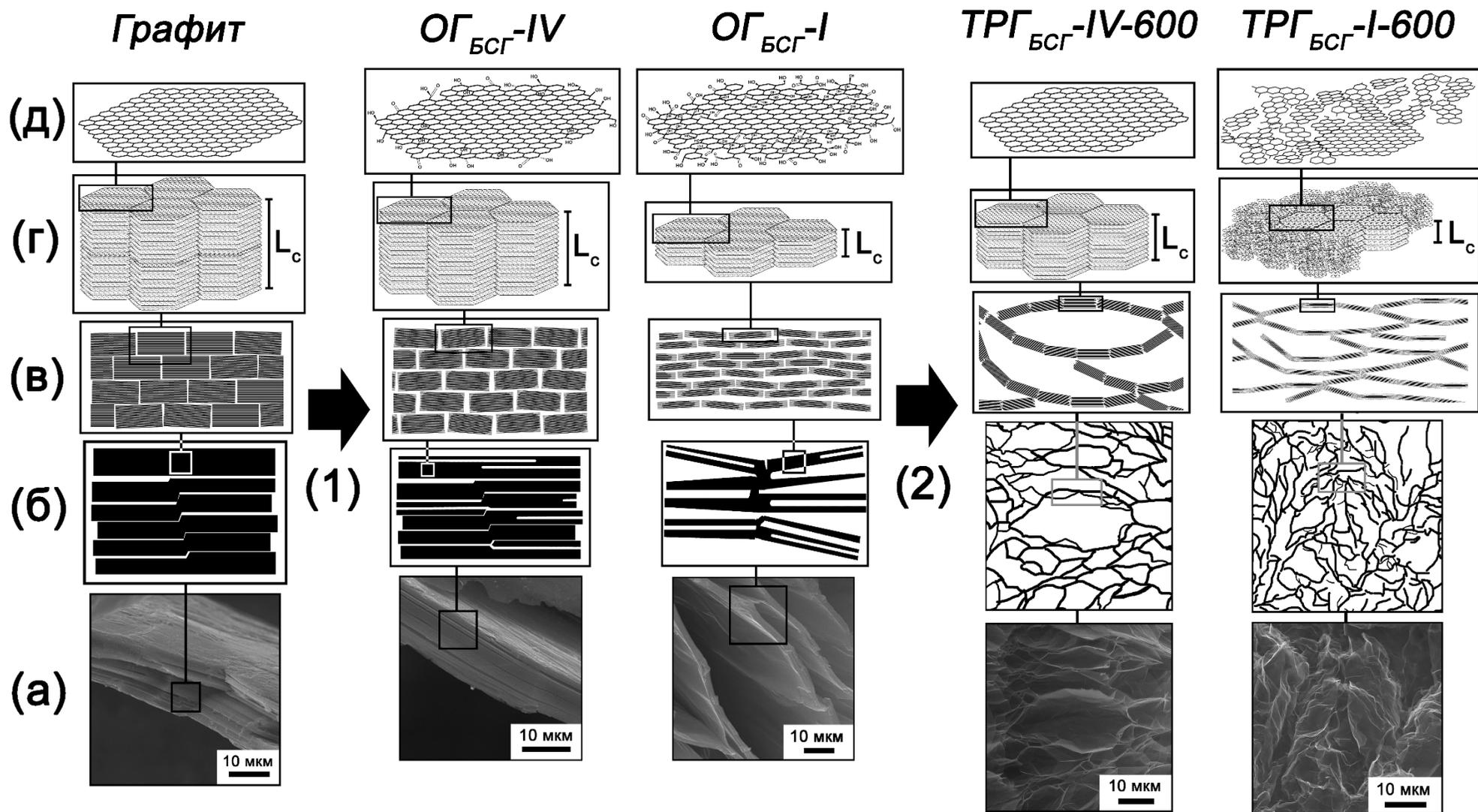
**Рис. 40.** Зависимость проницаемости азота и водорода ГФ от номера ступени бисульфата графита для температур получения ТРГ 600 (а), 800 (б), 1000 (в) °С.

Для температур терморасширения 600 и 800 °С характерно ступенчатое увеличение проницаемости. Для температуры 600 °С характерно два скачка проницаемости (**рис. 40 а**): при переходе от I ко II ступени и при переходе от III к IV ступени БСГ. Для температуры 800 °С наблюдается только один скачок проницаемости при переходе от III к IV ступени БСГ (**рис. 40 б**). Для температуры 1000 °С не наблюдалось данных скачков, и происходит относительно равномерный рост газопроницаемости с увеличением номера ступени (**рис. 40 в**). Таким образом, самое значительное уменьшение газопроницаемости с уменьшением номера ступени БСГ от IV до I было характерно для температуры получения ТРГ - 600 °С: газопроницаемость уменьшалась на два порядка. Меньшее, но также значительное снижение газопроницаемости в 42 и в 5 раз с уменьшением номера ступени было характерно, соответственно, для температур получения ТРГ 800 и 1000 °С.

Измерения газопроницаемости проводились для образцов ГФ с одинаковой толщиной (0,6 мм) и плотностью (1 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, плотность ГФ не может быть единственным параметром, влияющим на газотранспортные свойства ГФ. Разные значения газопроницаемости ГФ при одинаковой плотности могут объясняться различной структурой графитовой фольги, в основе получения которой лежат ИСГ различных ступеней. Поэтому на следующем этапе исследования были выявлены структурные особенности ТРГ и ГФ на его основе, которые могут оказывать влияние на газопроницаемость графитовой фольги.

Структурные изменения можно продемонстрировать на примере получения образцов ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> и ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub>, т.к. для них наблюдаются наибольшие различия в проницаемости азота и водорода в направлении, параллельном оси прессования. Проницаемости по азоту и водороду ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> составили  $0,11 \cdot 10^{-10}$  и  $0,44 \cdot 10^{-10}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), а образца ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> –  $39,8 \cdot 10^{-10}$  и  $112 \cdot 10^{-10}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), соответственно.

Как уже было отмечено ранее, в процессе получения ТРГ, морфология, микроструктура и кристаллическая структура исходного графита претерпевает ряд изменений (**рис. 41**). В ходе гидролиза происходит значительное расслоение частиц ОГ<sub>БСГ-I</sub>, в то время как частицы ОГ<sub>БСГ-IV</sub> практически не расслаиваются и по морфологии сходны с исходным графитом (**рис. 41 а, б**).



**Рис. 41.** Схема структурных изменений графитовой матрицы на макроуровне (совокупность графитовых пачек: изображение СЭМ (а) и схематическое изображение (б)) и микроуровне (группа кристаллитов (в), отдельный кристаллит (г) и графитовый слой (д)) в ходе последовательных процессов интеркаляции-гидролиза графита (1) и терморасширения окисленного графита (2).

Образование окисленного графита сопровождается уменьшением размера кристаллитов вдоль оси  $c$  и формированием функциональных кислородных групп на поверхности и боковых гранях кристаллитов (рис. 41 в, г, д). Увеличение глубины окисления графитовой матрицы при синтезе БСГ I ступени и ОГ<sub>БСГ-I</sub> приводит к формированию большего количества кислородных групп в структуре окисленного графита (рис. 41 д).

При резком нагреве происходит диспергирование графитовых пачек вдоль оси  $c$ , степень которого возрастает с уменьшением номера ступени (изображение СЭМ ТРГ и схематическое изображение ТРГ на рис. 41 а, б). Диспергирование графитовых пачек ОГ приводит к образованию множества углеродных перегородок в структуре полученной частицы ТРГ, толщина которых сопоставима с размером кристаллитов  $L_c$  (рис. 41 в). Терморасширение ОГ<sub>БСГ-I</sub> при 600 °С сопровождается уменьшением размеров кристаллитов  $L_c$  и образованием аморфного углерода в структуре ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub>. В то же время при терморасширении ОГ<sub>БСГ-IV</sub> образуется ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub>, характеризующийся меньшим расщеплением кристаллитов вдоль оси  $c$  и отсутствием фазы аморфного углерода (рис. 41 г, д).

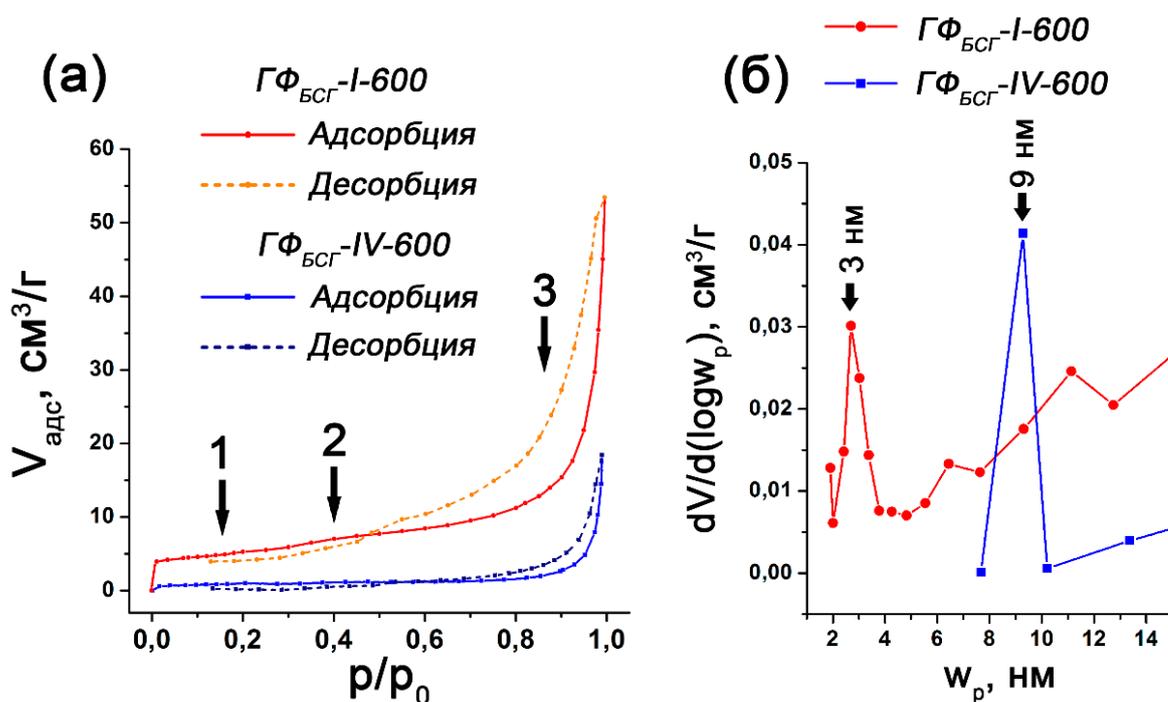
Таким образом, уменьшение номера ступени ИСГ приводит к увеличению дисперсности полученного ТРГ, которое выражается в уменьшении насыпной плотности, увеличении количества образовавшихся углеродных частиц в объеме отдельной частицы ТРГ и уменьшении их размера на микроуровне, т.е. уменьшением размера кристаллитов  $L_c$ .

Большая дисперсность ТРГ по сравнению с исходным графитом придает ему способность прессоваться в графитовую фольгу. Прессование ТРГ приводит к адгезионному взаимодействию между графитовыми пачками и их упорядочению в одной плоскости. Таким образом, ГФ представляет собой совокупность графитовых пачек, составляющих стенки ячеек исходного ТРГ, параллельно ориентированных в пространстве. Данные углеродные пачки образуют своего рода взаимосвязанный каркас, который является основным препятствием на пути прохождения газа через графитовую фольгу. Увеличение дисперсности углеродных пачек ТРГ приводит к росту количества контактов и увеличению адгезионного взаимодействия между ними. Прессование ТРГ, полученного на основе ИСГ

различных ступеней, приводит к формированию материала с различной пористой структурой.

Согласно работам [167,168], газопроницаемость ГФ определяется узкими отверстиями, соединяющими более широкие поры в материале и ограничивающими газотранспорт. Методом нанопермопорометрии в работе [170] также было показано, что ГФ с плотностью 1 г/см<sup>3</sup> имеет группы транспортных пор с размерами 1-7 нм, и газоперенос в ГФ происходит благодаря этим микро- и мезопорам.

Мезопористая структура ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 и ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600 была изучена методом низкотемпературной адсорбции азота. Изотермы адсорбции азота данных образцов относятся к IV типу, характерному для макропористых образцов, в которых также присутствуют мезопоры [79,84]. Условно на полученной изотерме можно выделить три участка (рис. 42 а).



**Рис. 42.** Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределения пор по размерам (б) образцов ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 и ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600, полученные методом низкотемпературной адсорбции азота.

На участке 1 при небольшой величине относительного давления (до  $p/p_0 \sim 0,3$ ) происходит малое заполнение поверхности образцов молекулами адсорбтива. Постепенное увеличение концентрации молекул азота в мезопорах образцов приводит к увеличению адсорбции, что выражено в увеличении крутизны

кривой на участке 2, с последующим ее уменьшением при уменьшении числа свободных адсорбционных мест. При этом на участке 2 присутствует характерная ступень. Последующий пологий подъем кривой, которая асимптотически приближается к  $p/p_0 = 1$  (рис. 42 а, участок 3), связан с полимолекулярной адсорбцией азота в образце. Также для данных образцов наблюдалась петля гистерезиса типа НЗ, характерная для образцов с щелевидными порами, связанная с необратимой капиллярной конденсацией адсорбтива в образцах [79,84].

Аморфный углерод, образующийся при терморасширении, может блокировать поры в межкристаллитных участках. В образце ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600, который характеризовался присутствием аморфного углерода в своей структуре, наблюдались мезопоры с меньшим характеристическим размером - 3 нм в сравнении с размером мезопор образца ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600 - 9 нм (рис. 42 б).

По данным низкотемпературной адсорбции азота, с ростом номера ступени ИСГ происходит снижение объема пор с шириной менее 40 нм  $V_{p(мез.)}$  и удельной поверхности  $s_{уд}$  для всех образцов ГФ<sub>БСГ</sub>-n-T (таблица 8). Данная тенденция несколько нарушается для ряда образцов ГФ<sub>БСГ</sub>-n-600, для которого наблюдается увеличение объема мезопор от 0,03 до 0,05 г/см<sup>3</sup> с ростом номера ступени от I до II и далее его снижение от 0,05 до 0,01 г/см<sup>3</sup> с ростом номера ступени от II до IV (таблица 8).

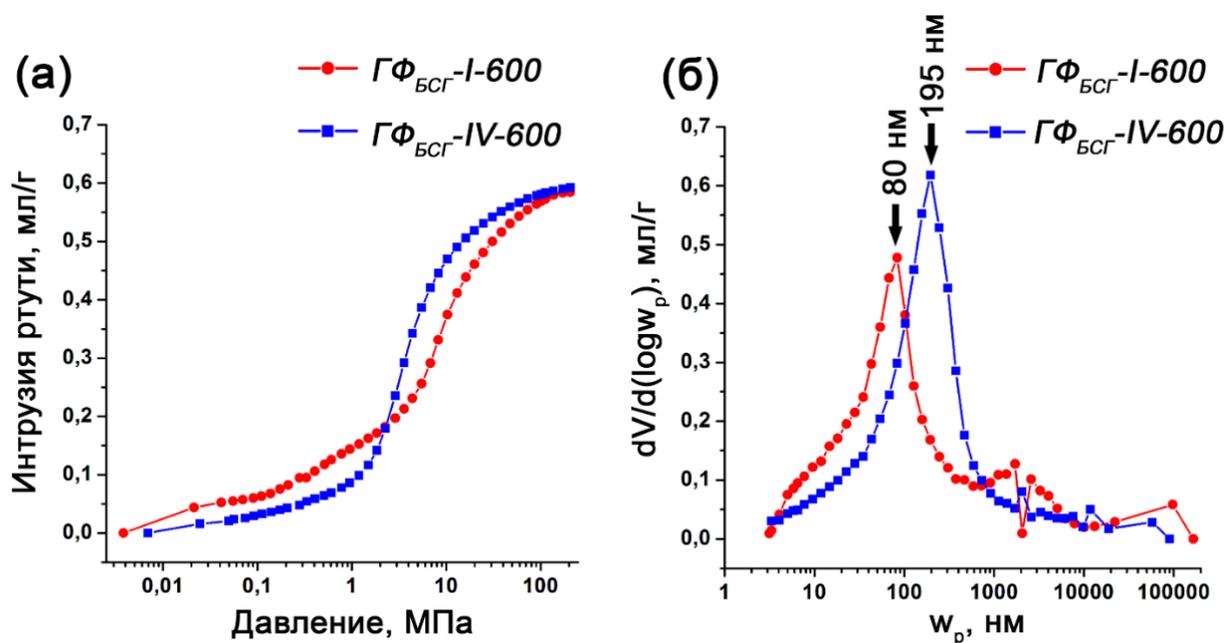
**Таблица 8.** Значения объема пор менее 40 нм и удельной поверхности для образцов ГФ на основе бисульфата графита разных ступеней и для разных температур получения ТРГ.

Номер ступени БСГ	Температура получения ТРГ					
	600 °С		800 °С		1000 °С	
	$V_{p(мез.)},$ см <sup>3</sup> /Г	$s_{уд},$ М <sup>2</sup> /Г	$V_{p(мез.)},$ см <sup>3</sup> /Г	$s_{уд},$ М <sup>2</sup> /Г	$V_{p(мез.)},$ см <sup>3</sup> /Г	$s_{уд},$ М <sup>2</sup> /Г
I	0,03	18,5	0,06	31,7	0,08	35,8
II	0,05	24,5	0,06	26,9	0,07	31,0
III	0,02	12,1	0,05	23,6	0,06	25,5
IV	0,01	4,2	0,02	11,4	0,03	15,3

Вероятно, в образце ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 происходит уменьшение объема данного типа пор за счет формирования в них большого количества аморфного углерода. Для образца ГФ<sub>БСГ</sub>-II-600 также достигается образование достаточно высокого количества аморфного углерода, но блокируется меньший объем пор. В случае

образцов ГФ<sub>БСГ</sub>-III-600 и ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600 практически не наблюдается образования аморфного углерода, и образуются достаточно широкие поры диаметром более 40 нм, с чем связано уменьшение объема пор менее 40 нм, определенного методом низкотемпературной адсорбции азота для данных образцов. Таким образом, снижение объема микро- и мезопор с увеличением номера ступени, вероятно, связано с переходом от микроразмерных пор, относящихся к межкристаллитному пространству, к макроразмерным, которые не определяются данным методом.

Макропористая структура ГФ изучалась методом ртутной порометрии, т.к. метод низкотемпературной адсорбции азота в большей степени подходит для определения размера микро- и мезопор образцов. Методом ртутной порометрии была изучена пористая структура образцов графитовой фольги ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 и ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600. В ходе исследования ртуть проникала через образец при увеличении гидростатического давления от 0 до 200 МПа. Исходные данные представлены в виде зависимости введенного объема (интрузии) ртути от приложенного давления (рис. 43 а). По перегибам на графике можно судить о том, насколько однородным является распределение пор по размерам.



**Рис. 43.** Зависимость интрузии ртути от давления (а) и распределение пор по размерам (б) образцов ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 и ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600, полученные методом ртутной порометрии.

Согласно данным ртутной порометрии, характеристический размер пор ГФ уменьшается с уменьшением номера ступени: образец ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 характеризуется

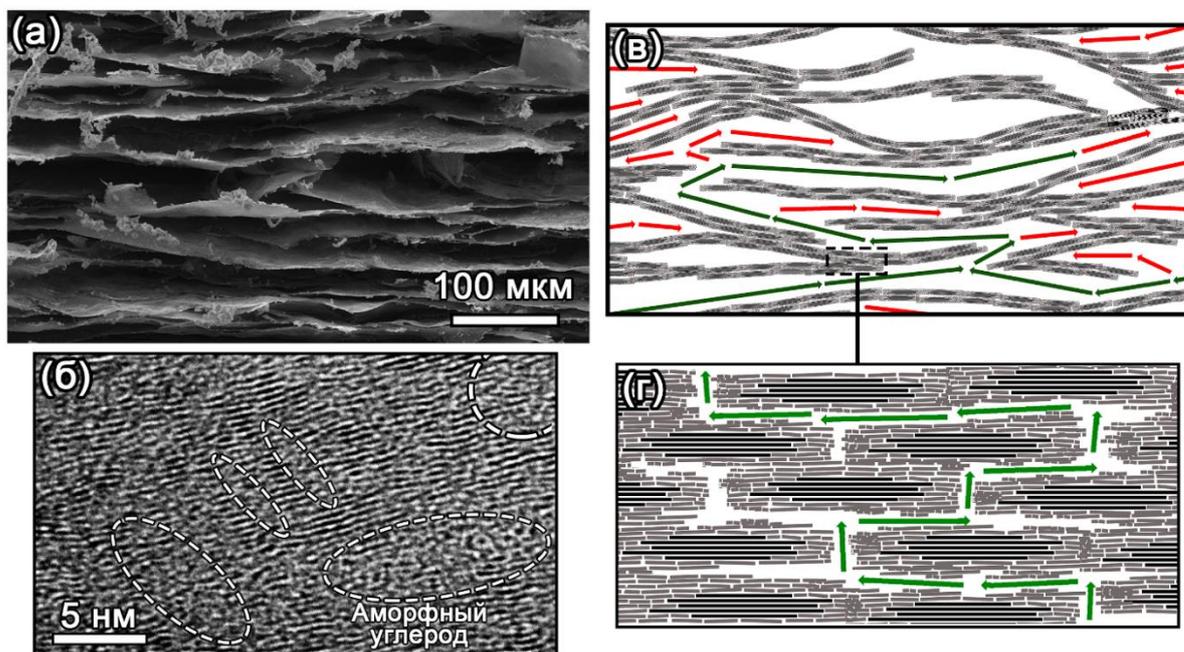
размером пор - 80 нм в сравнении с образцом ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> – 195 нм (**рис. 43 б**). Объем макропор графитовой фольги ( $V_{p(мак.)}$ ) также увеличивается от 0,50 до 0,54 см<sup>3</sup>/г с увеличением номера ступени от I до IV. При этом, как отмечалось выше, образец ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> характеризуется большим объемом мезопор  $V_{p(мез.)}$  и меньшим их размером по сравнению с ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> (**таблица 8**).

ГФ представляет собой совокупность параллельно упорядоченных графитовых пачек с многочисленными полостями между ними (**рис. 44 а, рис. 45 а**). Данные пачки представляют собой перегородки на пути движения газа. Транспорт газа может осуществляться как в пористом пространстве между графитовыми пачками, которое формируется в ходе прессования ГФ, так и в пористой системе межкристаллитного пространства внутри графитовых пачек, которое формируется на стадии получения ТРГ. Значительные различия в газопроницаемости ГФ могут быть объяснены различным вкладом микро-, мезо- и макропор в перенос газа через материал.

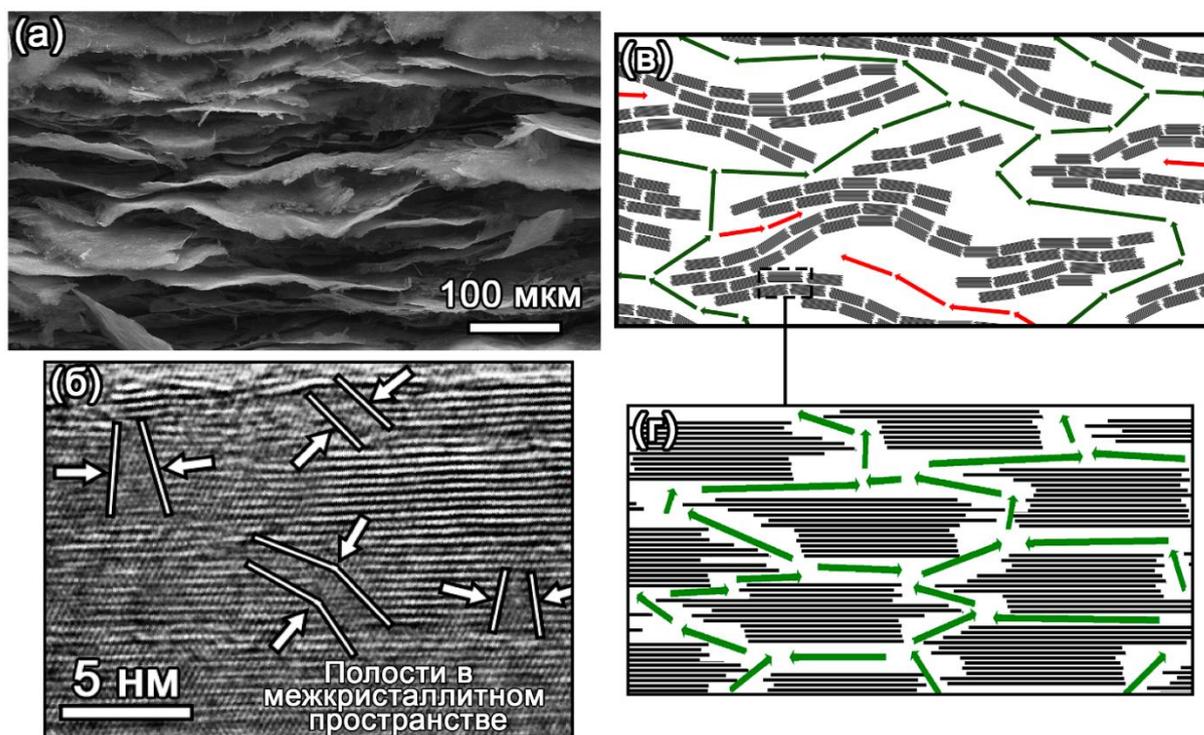
Образец ТРГ<sub>БСГ-I-600</sub> характеризуется высокой дисперсностью графитовой матрицы с малым размером кристаллитов  $L_c$  в сравнении с образцом ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub>, что приводит к увеличению адгезионного взаимодействия, увеличению количества контактов между графитовыми пачками в ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> и образованию материала с большим количеством замкнутых и тупиковых пор и меньшей газопроницаемостью (**рис. 44 в**).

На **рис. 44 в** представлено схематическое изображение такой структуры, где зелеными стрелками указаны пути для прохождения газа, а красными - тупиковые пути. Можно предположить, что большинство макропор становится тупиковыми (хотя и остаются открытыми) с увеличением адгезионного взаимодействия и увеличением числа контактов между графитовыми пачками в ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> (**рис. 44 в**), и газотранспорт происходит только в группах микро- и мезопор в материале. ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> также характеризуется высокой долей аморфного углерода в своей структуре. Аморфный углерод играет роль связующего между графитовыми пачками и дополнительно блокирует данный тип пор в образце ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> (**рис. 44 б**). Минимальная газопроницаемость ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> ( $Q(N_2) = 0,11 \cdot 10^{10}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па)) обусловлена газотранспортом в порах

межкристаллитного пространства графитовой матрицы, которые остаются открытыми (рис. 44 г).



**Рис. 44.** Изображения СЭМ (а) и ПЭМ (б) графитовой фольги на основе БСГ I ступени и схематические изображения структуры соответствующего образца ГФ (в, г).



**Рис. 45.** Изображения СЭМ (а) и ПЭМ (б) графитовой фольги на основе БСГ IV ступени и схематические изображения структуры соответствующего образца ГФ (в, г).

Увеличение номера ступени БСГ до IV приводит к снижению дисперсности матрицы полученного ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub>. При меньшем адгезионном взаимодействии и меньшем количестве контактов между графитовыми пачками в ходе прессования ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub> в графитовую фольгу ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> образуется материал с большим количеством сквозных транспортных пор (**рис. 45 в**). Вероятно, уменьшение количества контактов между графитовыми пачками приводит к открытию части макропор в образце ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> и увеличению их размера. Открываются пути для газотранспорта в промежутках между графитовыми пачками, образующимися в ходе прессования (**рис. 45 в**).

За счет вклада макропор в газотранспорт в ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> газопроницаемость данного образца ( $Q(N_2) = 39,8 \cdot 10^{10}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па)) увеличивается на порядок по сравнению с ГФ, в основе получения которой лежит БСГ I ступени. При получении в составе ТРГ<sub>БСГ-IV-600</sub> не образуется фазы аморфного углерода и открываются дополнительные пути в межкристаллитном пространстве ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub>, которые вносят вклад в газопроницаемость (**рис. 45 б, г**).

Для каждой группы пор в ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> и ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> были рассчитаны числа Кнудсена ( $K_n$ ), как отношение длины свободного пробега молекулы газа ( $\lambda_g$ ) к характеристическому размеру пор ( $w_p$ ), для оценки вклада того или иного механизма в газотранспорт. В случае ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> числа Кнудсена для мезопор ( $K_{n(мез)}$ ) были больше 10 (**таблица 9**), таким образом, газотранспорт в данной группе мезопор осуществляется посредством кнудсеновской диффузии [155]. В то же время, для образца ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> значения  $K_{n(мез)}$  составляли 8 и 12 для азота и водорода, и были близки к граничному значению  $K_n = 10$  для переходного режима газопереноса, включающего как кнудсеновский, так и вязкостный поток (**таблица 9**). Числа Кнудсена для макропор ( $K_{n(мак)}$ ) обоих образцов лежали в диапазоне от 0,1 до 10, который соответствует переходному режиму газопереноса (**таблица 9**) [155].

Была рассчитана идеальная селективность разделения водорода и азота ( $\alpha(H_2/N_2)$ ) образцов ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> и ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub>, как отношение проницаемостей данных газов. Селективность разделения  $H_2/N_2$  образца ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> ( $\alpha(H_2/N_2) = 3,95 \pm 0,35$ ) была близка к теоретически рассчитанной кнудсеновской селективности ( $\alpha(H_2/N_2)_{K_n(теор)} = \sqrt{M_{N_2}/M_{H_2}} = 3,74$ ) (**таблица 9**). Вероятно,

газотранспорт в ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 осуществляется посредством кнудсеновской диффузии в группах микро- и мезопор, которым соответствуют числа Кнудсена больше 10. В то же время, селективность разделения Н<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> образца ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600 ( $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2) = 2,84 \pm 0,24$ ) ниже кнудсеновской селективности (таблица 9), что связано с газотранспортом в порах большего размера, которым соответствуют числа Кнудсена из диапазона от 0,1 до 10, характерные для переходного режима газопереноса.

**Таблица 9.** Значения селективностей разделения азота и водорода, характеристических размеров мезо- и макропор и чисел Кнудсена для образцов ГФ<sub>БСГ</sub>-I-600 и ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600.

Образец	ГФ <sub>БСГ</sub> -I-600		ГФ <sub>БСГ</sub> -IV-600	
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Исследуемый газ				
Диаметр молекулы, нм	0,364	0,289	0,364	0,289
Длина свободного пробега молекулы газа $\lambda_g$ , нм	70	111	70	111
$Q \cdot 10^{10}$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па)	0,11±0,01	0,44±0,01	39,8±1,9	112±4
$\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)$ ( $\alpha(\text{H}_2/\text{N}_2)_{\text{Кн(теор)}} = 3,74$ )	3,95±0,35		2,84±0,24	
Характеристический размер мезопор, нм	3		9	
Число Кнудсена для мезопор $K_{\text{н(мез)}}$	26	41	8	12
Характеристический размер макропор, нм	80		195	
Число Кнудсена для макропор $K_{\text{н(мак)}}$	0,9	1,4	0,4	0,6

Таким образом, изменяя глубину окисления исходной графитовой матрицы на стадии получения интеркалированного соединения графита, которая возрастает с уменьшением его номера ступени, можно получить графитовую фольгу с широким диапазоном значений газопроницаемости. Снижая номер ступени ИСГ от IV до I (при фиксированной температуре получения ТРГ), возможно уменьшить газопроницаемость полученной графитовой фольги на несколько порядков.

### III.2.2. Влияние температуры получения терморасширенного графита на газопроницаемость графитовой фольги

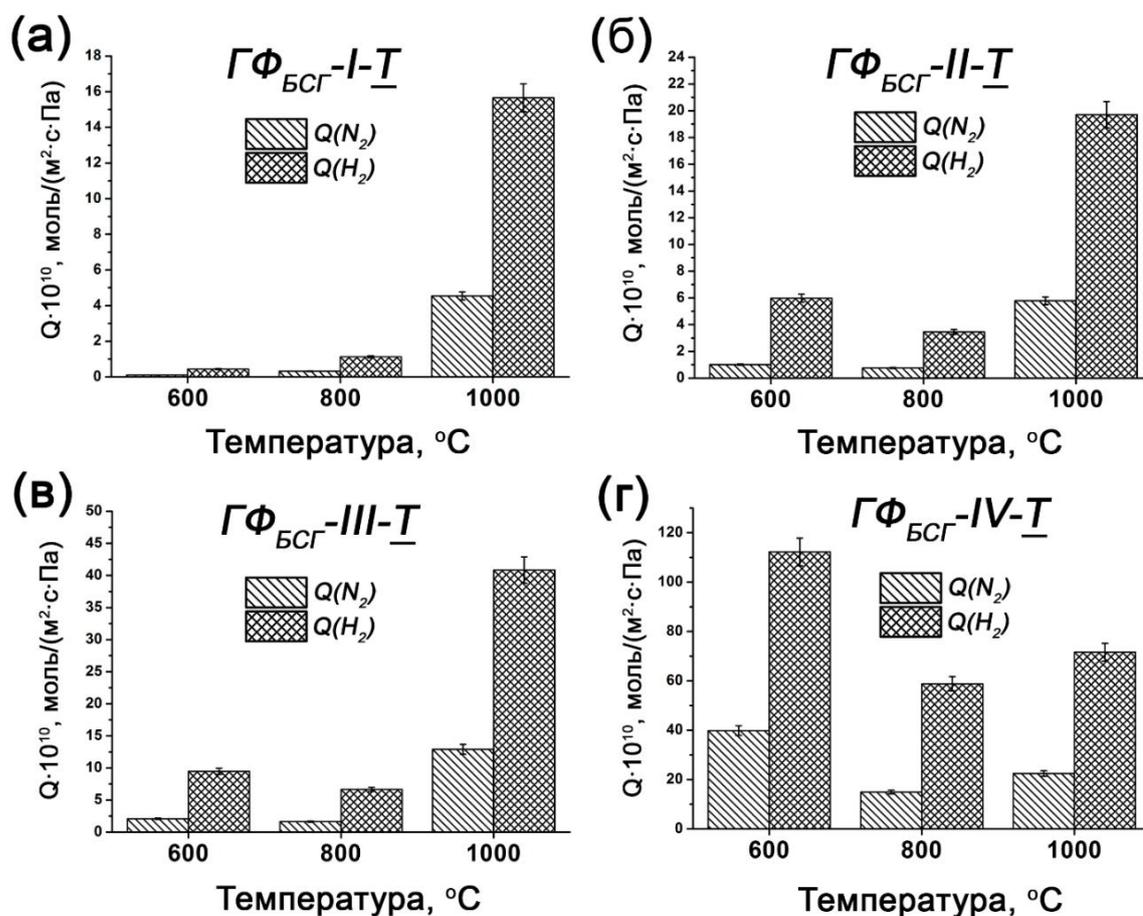
Вторым фактором, влияющим на газопроницаемость графитовой фольги, является температура получения терморасширенного графита. Как было показано в предыдущем разделе, зависимость газотранспортных свойств от номера ступени имеет относительно монотонный характер: увеличение газопроницаемости с ростом номера ступени. В то же время зависимость газопроницаемости от температуры получения ТРГ имеет более сложный характер.

Газопроницаемость ГФ, в основе получения которой лежал бисульфат графита II, III, IV ступеней, уменьшается с увеличением температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С (рис. 46 б-г). При этом для ГФ на основе БСГ IV ступени характерно наиболее значительное уменьшение проницаемости азота в 2,7 раза (водорода – в 1,9 раза) с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С (рис. 46 г) по сравнению с образцами ГФ на основе БСГ II и III ступеней (рис. 46 б, в).

Увеличение температуры получения ТРГ от 800 до 1000 °С приводит к росту газопроницаемости ГФ на основе БСГ II, III, IV ступеней (рис. 46 б-г). Стоит отметить, что для образцов ГФ на основе БСГ II и III ступеней увеличение проницаемости азота в 8-10 раз (по водороду – 5,6-6 раз) с увеличением температуры от 800 до 1000 °С (рис. 46 б, в) более значительно, чем для ГФ на основе БСГ IV ступени (рис. 46 г).

Несколько иная зависимость газопроницаемости от температуры терморасширения наблюдается для ГФ на основе БСГ I ступени. Для нее минимальная газопроницаемость наблюдается при температуре 600 °С (рис. 46 а). С ростом температуры терморасширения от 600 до 800 °С, наблюдается увеличение проницаемости азота в 2,9 раза (водорода – 2,8 раза). Дальнейшее повышение температуры до 1000 °С приводит к увеличению газопроницаемости ГФ на порядок (рис. 46 а). Таким образом, увеличение температуры получения ТРГ на основе БСГ I ступени от 600 до 1000 °С приводило к наиболее значительному среди всех образцов увеличению газопроницаемости более, чем в 40 раз: проницаемость данных образцов по азоту возрастала от  $0,11 \cdot 10^{-10}$  до  $4,5 \cdot 10^{-10}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), по водороду – от  $0,44 \cdot 10^{-10}$  до  $15,7 \cdot 10^{-10}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па). Происходит смещение

минимума проницаемости в сторону меньшей температуры с уменьшением номера ступени.

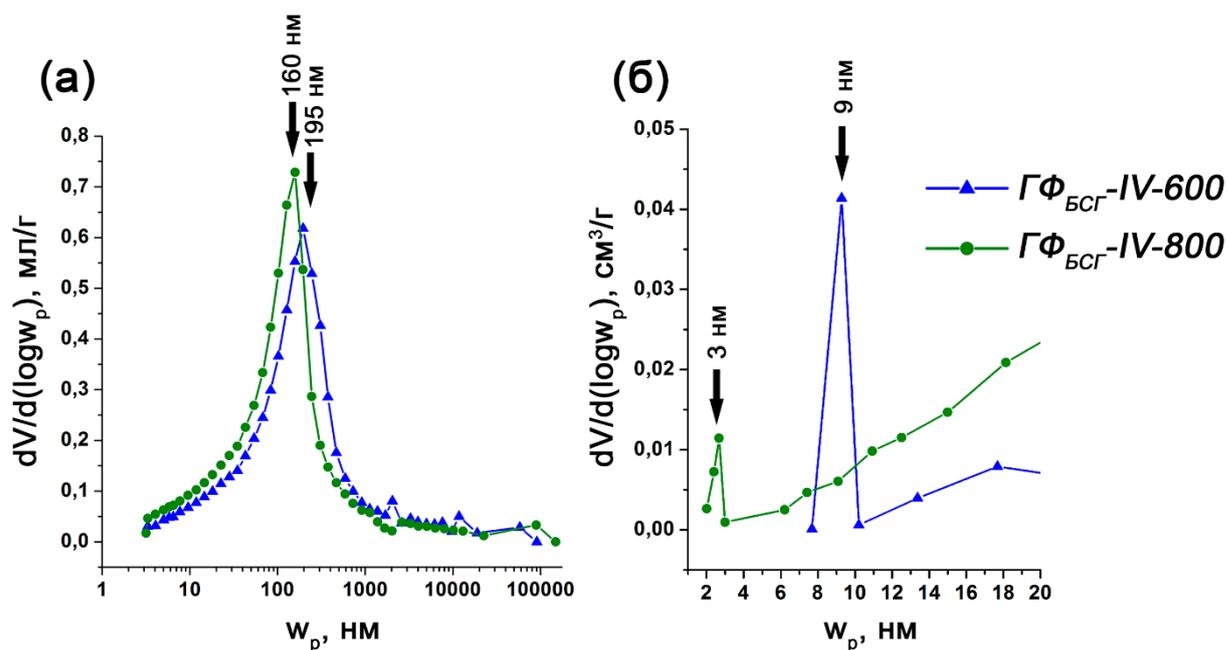


**Рис. 46.** Зависимость проницаемости азота и водорода  $\Gamma\Phi$ , в основе получения которой лежит синтез бисульфата графита I (а), II (б), III (в) и IV (г) ступеней, от температуры получения ТРГ.

Так же как и в случае изучения зависимости газопроницаемости  $\Gamma\Phi$  от номера ступени ИСГ, на следующем этапе исследования были более подробно изучены особенности структурных изменений терморасширенного графита и графитовой фольги на его основе в зависимости от температуры получения ТРГ.

С ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800  $^{\circ}\text{C}$  для образцов  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-IV-T}}$ ,  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-III-T}}$  и  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-II-T}}$  наблюдается снижение газопроницаемости. Наиболее значительное уменьшение газопроницаемости с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800  $^{\circ}\text{C}$  наблюдается для образца  $\Gamma\Phi$  на основе БСГ IV ступени (**рис. 46 г**). По данным ртутной порометрии, характеристический радиус макропор образцов  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-IV-T}}$ , уменьшается от 195 до 160 нм (**рис. 47 а**) с увеличением температуры получения ТРГ от 600 до 800  $^{\circ}\text{C}$ . Диаметр мезопор,

значение которого получено из данных низкотемпературной адсорбции азота, также уменьшается (рис. 47 б).

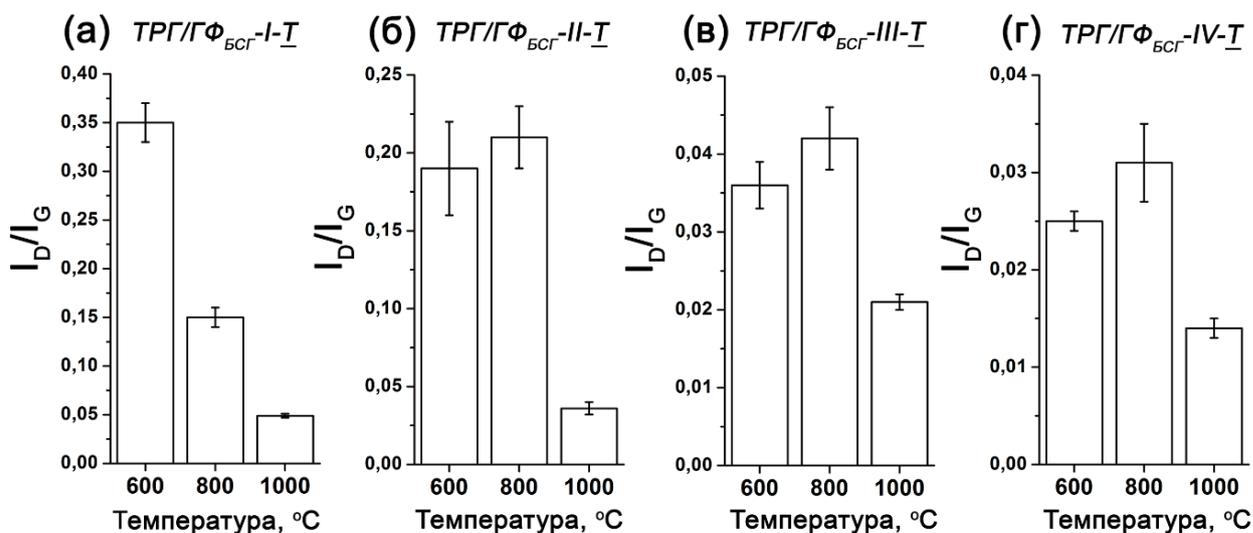


**Рис. 47.** Распределения пор по размерам образцов ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600 и ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-800, полученные методами ртутной порометрии (а) и низкотемпературной адсорбции азота (б).

Уменьшение газопроницаемости ГФ с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С связано с изменением тех же структурных параметров ТРГ, которые влияют на уменьшение проницаемости ГФ с уменьшением номера ступени ИСГ. Большее диспергирование матрицы ТРГ с ростом температуры от 600 до 800 °С приводит при его прессовании к увеличению адгезионного взаимодействия и количества контактов между графитовыми пачками ГФ, что в свою очередь приводит к закрытию макропор для газотранспорта.

Аморфный углерод может дополнительно блокировать мезопоры ТРГ, полученного при 800 °С. Согласно КР спектроскопии, хотя для образца ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-800 и характерно небольшое увеличение соотношения  $I_D/I_G$  по сравнению с ГФ<sub>БСГ</sub>-IV-600, оба образца, в целом, характеризуются низкой интенсивностью D пика по сравнению с интенсивностью G пика, что говорит о малой доле аморфного углерода в их составе (рис. 48 г, рис. 39 г). Вероятно, в данном случае уменьшение газопроницаемости ГФ с ростом температуры в большей степени связано с увеличением дисперсности ТРГ<sub>БСГ</sub>-IV-800 и закрытием макропор для

газотранспорта при прессовании данного ТРГ в ГФ<sub>БСГ-IV-800</sub>, чем с блокировкой мезопор аморфным углеродом.



**Рис. 48.** Зависимость соотношения интенсивностей D пика и G пика ( $I_D/I_G$ ) на КР спектре образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-n-T</sub> на основе бисульфата графита I (а), II (б), III (в), IV (г) ступеней от температуры получения ТРГ.

В случае образца ГФ<sub>БСГ-IV-800</sub> рассчитанные числа Кнудсена для мезопор больше 10, а для макропор – лежат в диапазоне от 0,1 до 10 (**таблица 10**). Селективность разделения  $H_2/N_2$  образца ГФ<sub>БСГ-IV-800</sub> ( $\alpha(H_2/N_2) = 3,97 \pm 0,26$ ) увеличивается по сравнению с селективностью ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> и близка к теоретически рассчитанной кнудсеновской селективности (**таблица 10**). Таким образом, также можно предположить, что для образца ГФ<sub>БСГ-IV-800</sub> в газотранспорте участвуют преимущественно микро- и мезопоры, в то время как в ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> газотранспорт может осуществляться и в порах большего размера, что приводит к падению селективности ( $\alpha(H_2/N_2) = 2,84 \pm 0,24$ ).

Однако, как можно заметить, выше определенной температуры получения ТРГ в действие вступает еще один фактор, приводящий к увеличению газопроницаемости ГФ. Увеличение температуры получения ТРГ от 800 до 1000 °C приводит к росту проницаемости ГФ на основе БСГ II, III, IV ступеней, несмотря на увеличение дисперсности матрицы ТРГ. Как было показано, влиянию данного фактора наиболее подвержена ГФ на основе БСГ I ступени. Для образца ГФ на основе БСГ I ступени увеличение проницаемости наблюдалось уже при температуре выше 600 °C.

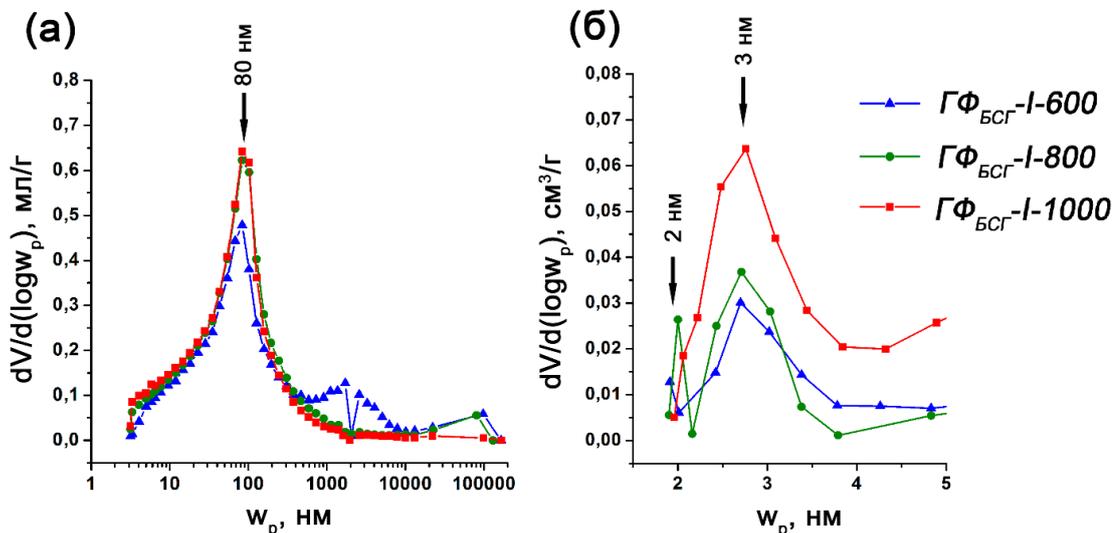
**Таблица 10.** Значения селективностей разделения азота и водорода, характеристических размеров мезо- и макропор и чисел Кнудсена для образцов ГФ<sub>БСГ-IV-600</sub> и ГФ<sub>БСГ-IV-800</sub>.

Образец	ГФ <sub>БСГ-IV-600</sub>		ГФ <sub>БСГ-IV-800</sub>	
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Исследуемый газ	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Диаметр молекулы, нм	0,364	0,289	0,364	0,289
Длина свободного пробега молекулы газа $\lambda_g$ , нм	70	111	70	111
$Q \cdot 10^{10}$ , моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па)	39,8±1,9	112±4	14,9±0,6	58,8±1,7
$\alpha(H_2/N_2)$ ( $\alpha(H_2/N_2)_{Kn(теор)} = 3,74$ )	2,84±0,24		3,97±0,26	
Характеристический размер мезопор, нм	9		3	
Число Кнудсена для мезопор $K_{n(мез)}$	8	12	26	41
Характеристический размер макропор, нм	195		160	
Число Кнудсена для макропор $K_{n(мак)}$	0,4	0,6	0,4	0,7

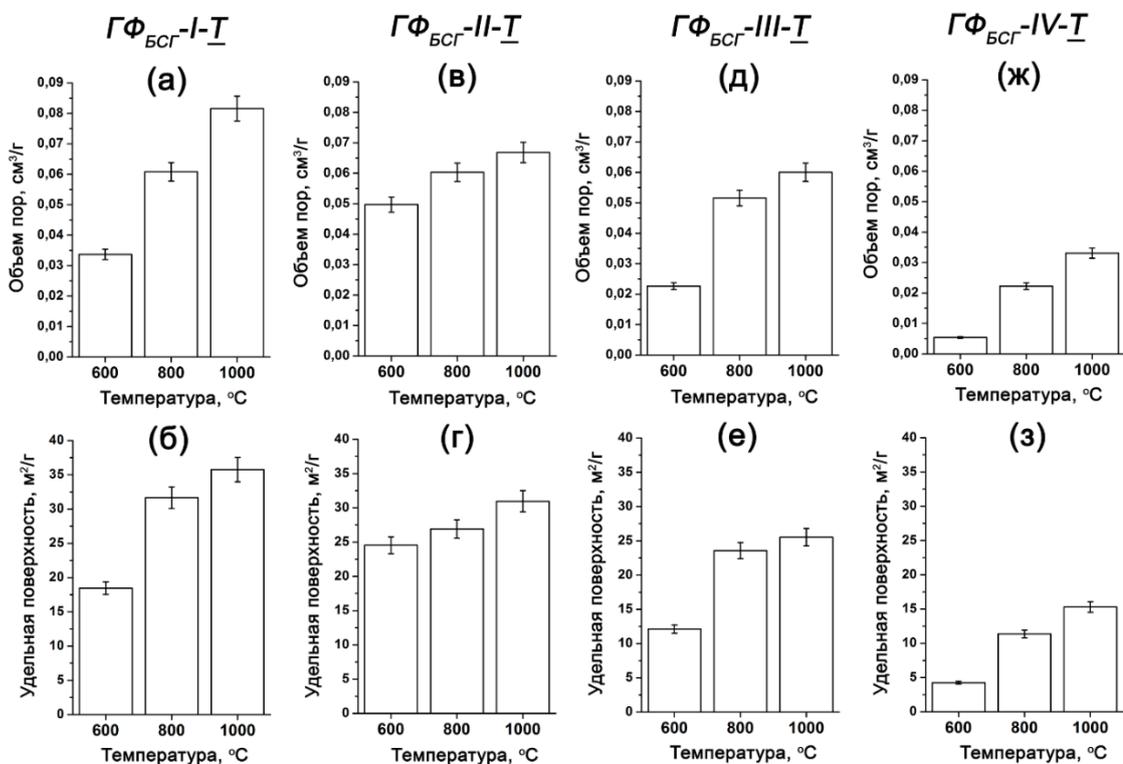
Согласно КР спектроскопии, соотношение  $I_D/I_G$  для образцов ГФ на основе БСГ II, III, IV ступени практически не изменяется с ростом температуры от 600 до 800 °С, но уменьшается с последующим ростом до 1000 °С (**рис. 48 б, в, г; рис. 39 б, в, г**). Для всех образцов ТРГ/ГФ<sub>БСГ-п-1000</sub> характерно уменьшение соотношения  $I_D/I_G$  на КР спектре, связанное с окислением фазы аморфного углерода при образовании ТРГ, из которого ГФ была спрессована. Для образца ГФ<sub>БСГ-I-T</sub> наблюдается уменьшение соотношения  $I_D/I_G$  с ростом температуры от 600 до 1000 °С (**рис. 48 а, рис. 39 а**). Вероятно, размер кластеров аморфного углерода, образующихся при получении ТРГ<sub>БСГ-I-800</sub>, достаточно мал, и их быстрая термодеструкция начинается уже при 800 °С. Таким образом, наибольшее влияние данного структурного параметра на газопроницаемость материала характерно для ГФ на основе БСГ I ступени.

Согласно данным ртутной порометрии, характеристический размер макропор ГФ на основе БСГ I ступени не изменяется с ростом температуры получения ТРГ (**рис. 49 а**). Вероятно, достаточно высокое адгезионное взаимодействие и количество контактов между графитовыми пачками достигается уже для ГФ<sub>БСГ-I-600</sub>, и увеличение температуры получения терморасширенного

графита не приводит к изменению размера пор  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-I-800}}$  и  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-I-1000}}$ . Однако объем макропор  $\Gamma\Phi$  уменьшается от 0,50 до 0,45  $\text{см}^3/\text{г}$  с ростом температуры получения ТРГ до 1000  $^{\circ}\text{C}$ , что также, вероятно, связано с ростом количества контактов между графитовыми пачками при прессовании  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-I-1000}}$ .



**Рис. 49.** Распределения пор по размерам образцов  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-I-600}}$ ,  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-I-800}}$  и  $\Gamma\Phi_{\text{БСГ-I-1000}}$ , полученные методами ртутной порометрии (а) и низкотемпературной адсорбции азота (б).



**Рис. 50.** Объем пор менее 40 нм и удельная поверхность, определенные методом низкотемпературной адсорбции азота для образцов  $\Gamma\Phi$  на основе БСГ I (а, б), II (в, г), III (д, е), IV (ж, з) ступеней, в зависимости от температуры получения ТРГ.

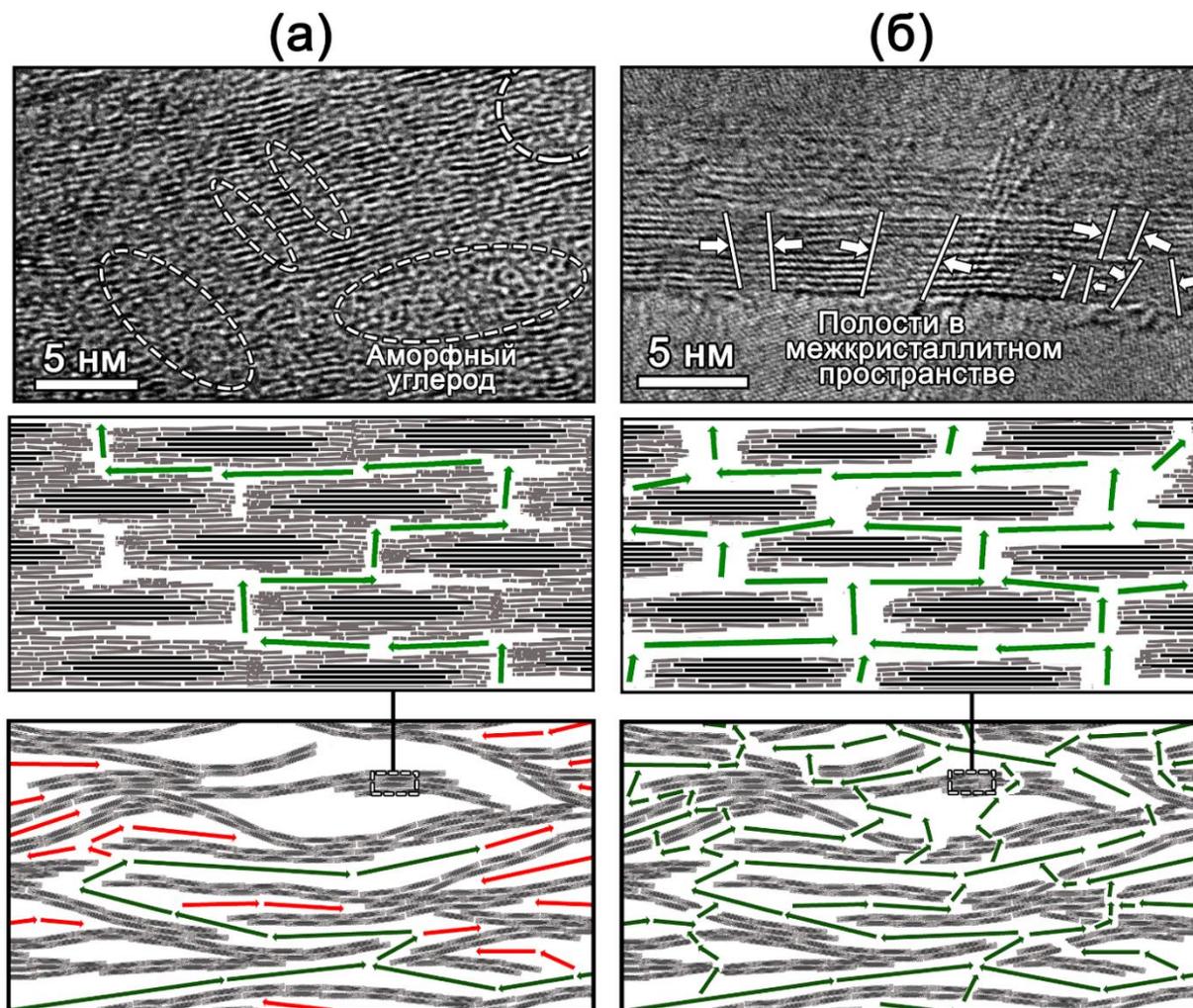
Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что в данных образцах присутствуют мезопоры с характеристическим размером 2-3 нм (рис. 49 б). В то же время, значительно возрастает объем мезопор данных образцов от 0,03 до 0,08 см<sup>3</sup>/г с ростом температуры от 600 до 1000 °С (рис. 50 а). Увеличение объема мезопор и удельной поверхности по БЭТ ГФ с ростом температуры получения ТРГ наблюдается для всех образцов ГФ<sub>БСГ-n-T</sub> (рис. 50).

Селективность разделения Н<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> для образцов ГФ<sub>БСГ-I-T</sub> незначительно падает от 3,95±0,35 до 3,46±0,19 с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 1000 °С. Т.к. селективность практически не изменяется и ГФ<sub>БСГ-I-1000</sub> также обладает селективностью разделения Н<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> близкой к теоретической кнудсеновской селективности, можно предположить, что газотранспорт как в ГФ<sub>БСГ-I-600</sub>, так и в ГФ<sub>БСГ-I-1000</sub> осуществляется в микро- и мезопорах графитовой матрицы, которым соответствуют числа Кнудсена больше 10, а макропоры являются тупиковыми и не участвуют в газотранспорте.

Как было показано, ГФ<sub>БСГ-I-600</sub> характеризуется высокой долей аморфного углерода в своем составе, который блокирует поры в межкристаллитном пространстве и препятствует газотранспорту в данной группе пор (рис. 51 а). Вероятно, при окислении аморфного углерода с ростом температуры от 600 до 1000 °С увеличивается мезопористость образцов, которая относится к межкристаллитному пространству графитовой матрицы, что приводит к образованию новых путей для прохождения газа в графитовой матрице, уменьшению доли тупиковых пор и увеличению величины газопроницаемости ГФ (рис. 51 б).

В данном случае увеличение газопроницаемости ГФ-I-T с ростом температуры в большей степени связано с уменьшением доли аморфного углерода в графитовой матрице. Увеличение газопроницаемости менее выражено для образца ГФ<sub>БСГ-IV-1000</sub> на основе БСГ IV ступени, в то же время, оно более значимо для образца ГФ<sub>БСГ-I-1000</sub>. На стадии формирования терморасширенного графита происходят два процесса: процесс диспергирования графитовой матрицы при уменьшении номера ступени ИСГ и при повышении температуры терморасширения, с одной стороны, и процесс термодеструкции графитовой матрицы и аморфного углерода, скорость которой увеличивается с повышением

температуры, с другой стороны. При этом, на газопроницаемость ГФ на основе БСГ IV ступени большее влияние оказывает первый фактор, а на газопроницаемость ГФ на основе БСГ I ступени – второй.



**Рис. 51.** Схематическое изображение структуры ГФ из ТРГ, полученного при 600 °С (а) и 1000 °С (б).

Таким образом, было показано, что образование аморфного углерода в матрице ТРГ оказывает значительное влияние на пористую структуру и газопроницаемость графитовой фольги. На основании проведенного исследования можно утверждать, что 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 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 образце 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. Содержание 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 [173].

Таким образом, следующий этап работы был посвящен получению материалов из терморасширенного графита на основе интеркалированных соединений графита с азотной кислотой (нитрата графита) и подбору оптимальных условий получения ГФ с наилучшими функциональными свойствами.

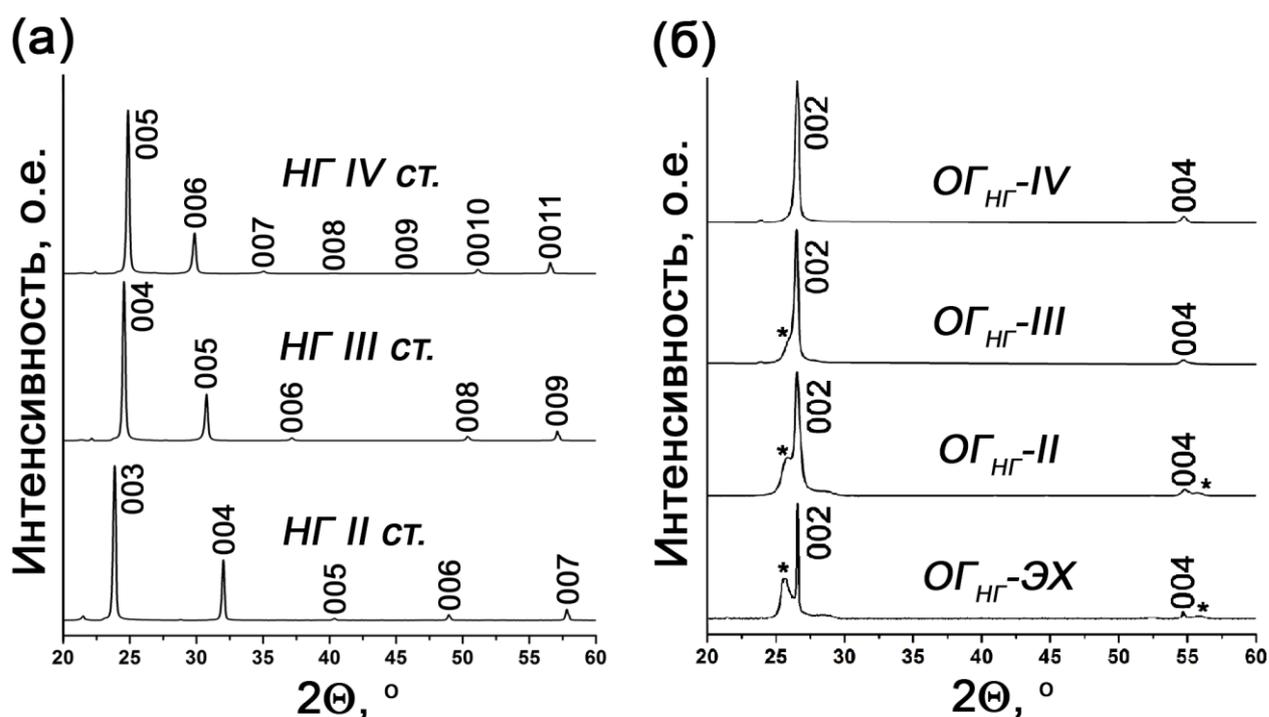
### **III.3. Получение и исследование структуры терморасширенного графита и графитовой фольги на основе нитрата графита**

#### **III.3.1. Нитрат графита IV, III, II ступеней, окисленный графит на его основе и электрохимический окисленный графит**

Как было показано, варьируя глубину окисления исходной графитовой матрицы на стадии синтеза интеркалированных соединений графита можно контролировать величину уровня утечки ГФ в пределах одного-двух порядков. Для бисульфата графита возможно получение I степени при использовании дополнительного окислителя. Окислительной способности 98 %  $\text{HNO}_3$  недостаточно для получения I степени, поэтому II степень НГ является наименьшей, которую можно получить в данных условиях. Дальнейшее

переокисление графитовой матрицы в растворе  $\text{HNO}_3$  возможно электрохимическим методом.

Нитрат графита IV, III и II ступеней был получен путем взаимодействия азотной кислоты с концентрацией раствора 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 концентрации  $\text{HNO}_3$ . Образование НГ с определенным номером ступени было подтверждено методом РФА (рис. 52 а) При взаимодействии исходного графита с дымящей 98% азотной кислотой образуется НГ II ступени с периодом идентичности  $I_c = 11,17 \text{ \AA}$  (таблица 11).



**Рис. 52.** Рентгенограммы нитрата графита IV, III, II ступеней (а). Рентгенограммы окисленного графита на основе НГ IV, III, II ступеней ( $\text{ОГ}_{\text{НГ-n}}$ ) и электрохимического окисленного графита ( $\text{ОГ}_{\text{НГ-ЭХ}}$ ) (б) (\* - фаза высоких ступеней НГ).

При уменьшении концентрации раствора до 85 мас.% окислительная способность  $\text{HNO}_3$  сокращается, и при добавлении избытка данного раствора к графиту происходит образование только III ступени НГ. В случае использования 80 мас.% раствора  $\text{HNO}_3$  образуется НГ IV ступени с периодом идентичности

17,90 Å. Далее, полученные НГ IV, III, II ступеней подвергались гидролизу с образованием окисленного графита  $ОГ_{НГ-n}$  ( $n = IV, III, II$ ).

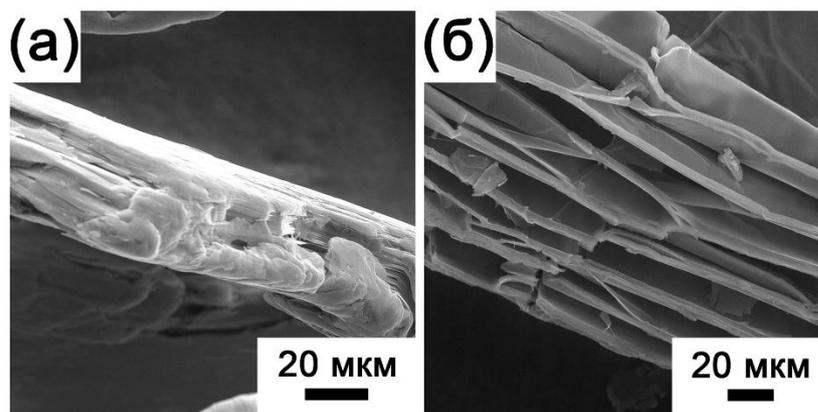
Электрохимическое окисление графита в 60 % растворе азотной кислоты проводили в трёхэлектродной ячейке с получением переоксисленного интеркалированного графита. Электрохимическое окисление позволяет получить интеркалированный графит в относительно разбавленном растворе  $HNO_3$ , но при этом не удается зафиксировать определенную степень ИСГ из-за смежных процессов интеркалирования и гидролиза, протекающих в ходе синтеза в разбавленном растворе. После синтеза полученный интеркалированный графит сразу подвергался гидролизу с образованием окисленного графита ( $ОГ_{НГ-ЭХ}$ ).

**Таблица 11.** Значения периодов идентичности нитрата графита IV, III, II ступеней и характеристики образцов окисленного графита на основе НГ.

ИСГ	$I_c, \text{Å}$	Образец ОГ	$\Delta m_{ОГ}, \%$	$d_{ОГ}, \text{г/л}$	$L_{c(006)}, \text{нм}$
НГ IV ст.	17,90	$ОГ_{НГ-IV}$	4,8	485	34
НГ III ст.	14,51	$ОГ_{НГ-III}$	12,5	443	30
НГ II ст.	11,17	$ОГ_{НГ-II}$	20,4	301	28
Электрохимическое получение ОГ		$ОГ_{НГ-ЭХ}$	55,0	257	17

Согласно данным РФА, полученные образцы  $ОГ_{НГ-n}$  имеют планарную структуру графита с межслоевым расстоянием 3,4 Å (**рис. 52 б**). Фазовый состав  $ОГ_{НГ-ЭХ}$  также представлен графитом и остаточной фазой нитрата графита. Рефлекс с меньшей интенсивностью, относящийся к фазе НГ высоких ступеней, наблюдается и для образцов  $ОГ_{НГ-II}$ ,  $ОГ_{НГ-III}$ . Уширение пиков (00l) указывает на уменьшение размеров кристаллитов  $L_c$  данных образцов (**таблица 11**).

Частицы электрохимического ОГ характеризуются большей дефектностью по сравнению с частицами ОГ на основе НГ II ступени (**рис. 53 а, б**). Частица  $ОГ_{НГ-II}$  имеет морфологию, сходную с исходной графитовой частицей, состоящей из графитовых пачек, расположенных одна над другой (**рис. 53 а**). Для  $ОГ_{НГ-ЭХ}$  наблюдается значительное расслоение графитовых пачек (**рис. 53 б**).

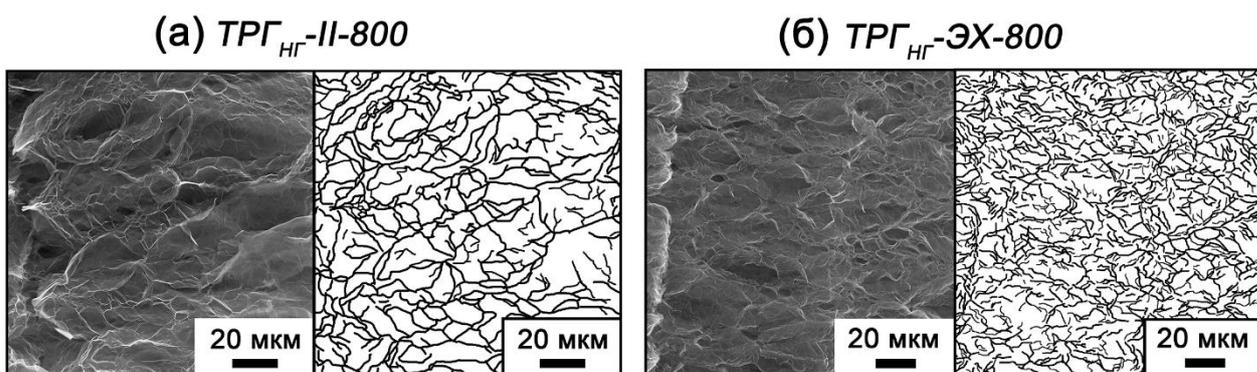


**Рис. 53 .** Изображения СЭМ окисленного графита на основе НГ II ступени (а) и электрохимического ОГ (б).

Как и в случае бисульфатного ОГ, для ОГ на основе нитрата графита характерно увеличение привеса ( $\Delta m_{\text{ОГ}}$ ), уменьшение насыпной плотности ( $d_{\text{ОГ}}$ ) и уменьшение размеров кристаллитов  $L_c$  с уменьшением номера ступени от IV до II и при электрохимическом переокислении (таблица 11).

### III.3.2. Терморасширенный графит и графитовая фольга на основе нитрата графита

Полученные образцы ОГ на основе НГ были вспенены при температуре 600, 800 и 1000 °С. Морфология частицы ТРГ на основе НГ также была представлена углеродными ячейками. Ячеистая структура ТРГ<sub>НГ-II-800</sub> более выражена (рис. 54 а), в то время как для ТРГ<sub>НГ-ЭХ-800</sub> наблюдается частичное разупорядочение углеродных пачек (рис. 54 б). Таким образом, как и для ТРГ на основе бисульфата графита, для нитратного ТРГ наблюдается увеличение дисперсности графитовой матрицы с увеличением глубины окисления графита (рис. 54 б).



**Рис. 54 .** Изображения СЭМ ячеистой морфологии частиц терморасширенного графита на основе НГ II ступени (а) и электрохимического ОГ (б).

Насыпная плотность ТРГ<sub>НГ-п-Т</sub> уменьшается с уменьшением номера ступени НГ от IV до II в 2,6; 2 и 1,6 раза, соответственно, для температур получения ТРГ 600, 800 и 1000 °С (таблица 12). Образцы ТРГ<sub>НГ-ЭХ-Т</sub> на основе электрохимического ОГ обладали максимальной степенью расширения среди образцов ТРГ на основе нитрата графита: их насыпная плотность была близка к 1 г/л (таблица 12). Закономерное уменьшение насыпной плотности происходит и с увеличением температуры терморасширения ОГ<sub>НГ-п</sub>. При этом стоит отметить, что увеличение температуры терморасширения ОГ<sub>НГ-ЭХ</sub> практически не приводит к увеличению степени диспергирования и, соответственно, уменьшению насыпной плотности образцов ТРГ<sub>НГ-ЭХ-Т</sub>. При этом, уменьшение выхода твердого продукта ТРГ<sub>НГ-ЭХ-Т</sub> от 62,5 до 47,2 % с ростом температуры наиболее значительно по сравнению с уменьшением ВТП других образцов ТРГ<sub>НГ-п-Т</sub> (таблица 12).

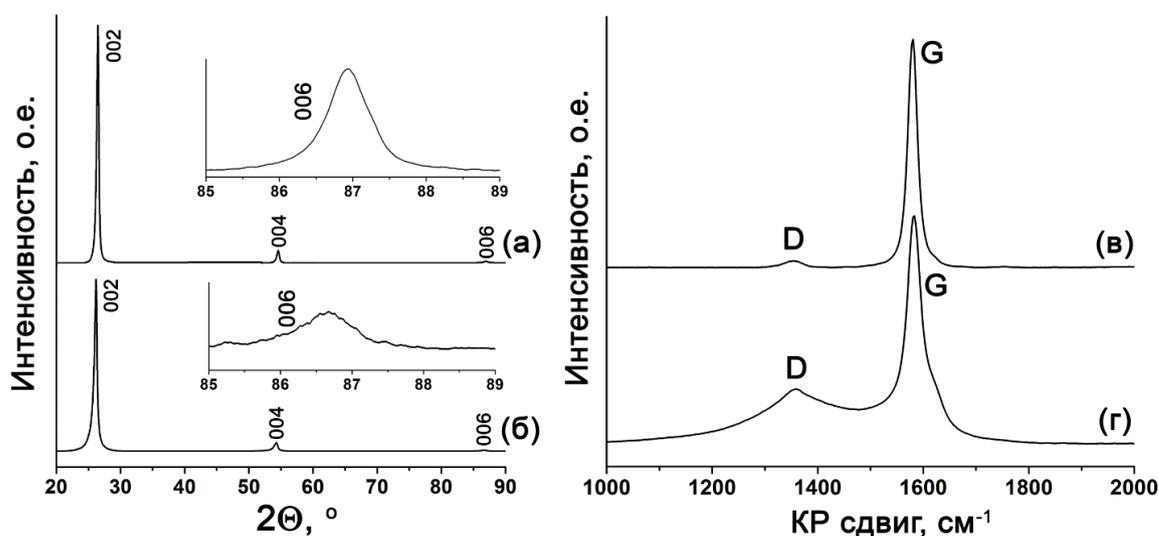
**Таблица. 12.** Значения насыпной плотности, выхода твердого продукта и размеров кристаллитов  $L_c$  для образцов ТРГ полученных при температуре 600, 800 и 1000 °С на основе НГ разных ступеней.

ИСГ	Номер ступени	d <sub>ТРГ</sub> , г/л (± 2 отн.%)			ВТП, % (± 2 отн.%)			L <sub>c(006)</sub> , нм		
		600 °С	800 °С	1000 °С	600 °С	800 °С	1000 °С	600 °С	800 °С	1000 °С
НГ	IV	12,6	6,1	3,2	92,0	90,0	81,6	24	22	21
	III	10,3	5,0	2,61	90,4	87,7	77,4	21	20	19
	II	4,8	3,1	2,01	88,2	84,5	75,6	20	19	17
ЭХ		1,18	1,12	1,05	62,5	58,2	47,2	14	12	11

Полученные образцы терморасширенного графита прессовались в графитовую фольгу с плотностью 1 г/см<sup>3</sup>. Исследовалась их кристаллическая структура методами РФА и КР спектроскопии.

Для ТРГ/ГФ на основе нитрата графита IV, III и II ступеней тенденция к изменению размера кристаллитов вдоль оси  $c$   $L_{c(006)}$  с изменением номера ступени и температуры получения ТРГ менее выражена и данное изменение менее значительно (таблица 12). В то же время, в случае электрохимического образца ТРГ/ГФ<sub>НГ-ЭХ-Т</sub> наблюдалось заметное уширение пиков (00 $l$ ) на рентгенограмме (рис. 55 а, б), чему соответствует большее расщепление кристаллитов вдоль оси  $c$  по сравнению с ТРГ/ГФ<sub>НГ-II-Т</sub>.

Микроструктура образцов ТРГ/ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 и ТРГ/ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 исследовалась методом КР спектроскопии. На КР спектрах данных образцов наблюдается возникновение G пика (1580 см<sup>-1</sup>) и D пика (1350 см<sup>-1</sup>) (рис. 55 в, г). При этом для ТРГ/ГФ, в основе получения которых лежит электрохимический синтез НГ и ОГ, наблюдается значительное уширение D пика и увеличение его интенсивности по сравнению с G пиком (рис.55 г), что также обусловлено наличием в этом образце фазы аморфного углерода [15,62]. Соотношение I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> составляет 0,06 и 0,28 для образцов ТРГ/ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 и ТРГ/ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800, соответственно.



**Рис. 55.** Рентгенограммы и КР спектры образцов ТРГ/ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 (а, в), в основе получения которого лежит НГ II ступени, и ТРГ/ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 (б, г), в основе получения которого лежит электрохимический ОГ.

### III.4. Исследование газопроницаемости графитовой фольги на основе нитрата графита

#### III.4.1. Влияние номера ступени нитрата графита и температуры получения терморасширенного графита на газопроницаемость графитовой фольги

Исследовалась проницаемость азота ГФ<sub>НГ</sub>-п-Т и ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-Т в направлении, параллельном оси прессования. Как и для ГФ, в основе получения которой лежал бисульфат графита, для ГФ на основе нитрата графита было также характерно уменьшение газопроницаемости с уменьшением номера ступени для каждой из трех выбранных температур (таблица 13).

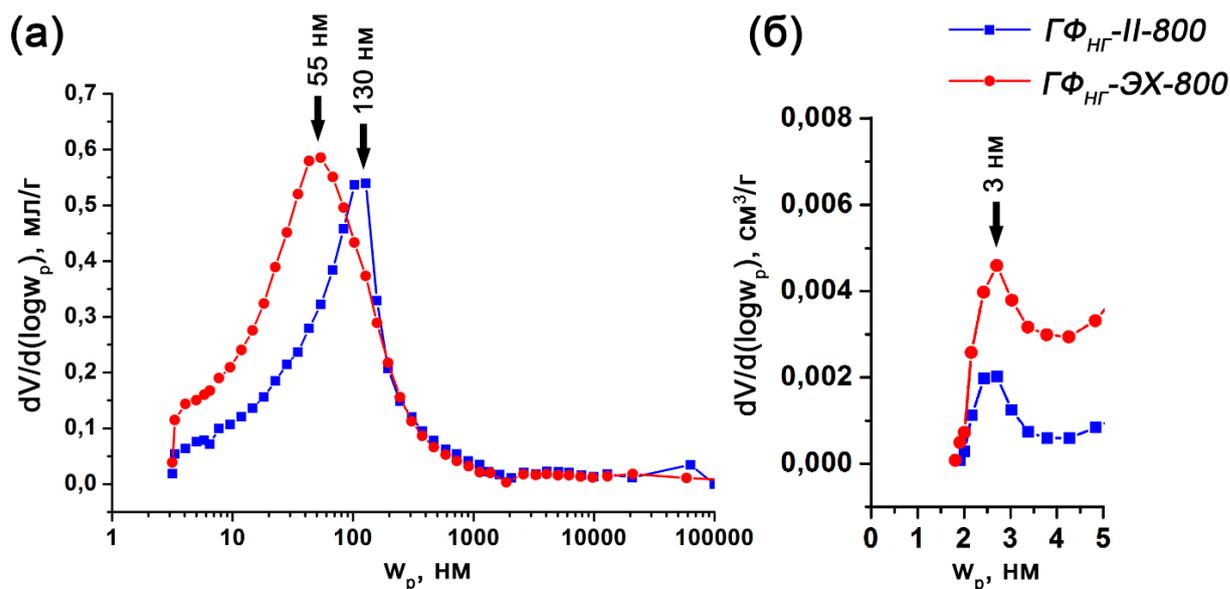
**Таблица 13.** Значения проницаемостей азота ГФ на основе нитрата графита различных ступеней для температур получения ТРГ 600, 800, 1000 °С.

Образец	Т <sub>ТРГ</sub> , °С	Номер ступени НГ	Q(N <sub>2</sub> )·10 <sup>10</sup> , моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па)
ГФ <sub>НГ</sub> -IV-600	600	IV	48,6±2,3
ГФ <sub>НГ</sub> -III-600		III	27,8±1,0
ГФ <sub>НГ</sub> -II-600		II	11,3±0,3
ГФ <sub>НГ</sub> -ЭХ-600		ЭХ	0,058±0,004
ГФ <sub>НГ</sub> -IV-800	800	IV	19,7±0,4
ГФ <sub>НГ</sub> -III-800		III	10,2±0,3
ГФ <sub>НГ</sub> -II-800		II	6,7±0,2
ГФ <sub>НГ</sub> -ЭХ-800		ЭХ	0,24±0,01
ГФ <sub>НГ</sub> -IV-1000	1000	IV	10,6±0,3
ГФ <sub>НГ</sub> -III-1000		III	9,8±0,4
ГФ <sub>НГ</sub> -II-1000		II	9,4±0,3
ГФ <sub>НГ</sub> -ЭХ-1000		ЭХ	2,3±0,1

При уменьшении номера ступени от IV до II газопроницаемость уменьшалась в 4 раза и в 3 раза, соответственно, для температур терморасширения 600 и 800 °С. Для температуры 1000 °С газопроницаемость уменьшалась незначительно (в 1,3 раза). В то же время проницаемость азота ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-Т уменьшается в 195 раз, 27 раз и в 4 раза по сравнению с ГФ<sub>НГ</sub>-II-Т для температур получения ТРГ 600, 800 и 1000 °С, соответственно (**таблица 13**). При этом образцы ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-Т на основе электрохимического НГ характеризовались проницаемостью азота - 0,058·10<sup>-10</sup>, 0,24·10<sup>-10</sup> и 2,3·10<sup>-10</sup> моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), которая была даже ниже проницаемости ГФ<sub>БСГ</sub>-I-Т на основе бисульфата графита I ступени - 0,11·10<sup>-10</sup>, 0,32·10<sup>-10</sup> и 4,5·10<sup>-10</sup> моль/(м<sup>2</sup>·с·Па)), соответственно, для температур получения ТРГ 600, 800 и 1000 °С. Таким образом, для ГФ на основе нитрата графита наблюдается аналогичная тенденция к уменьшению газопроницаемости с увеличением глубины окисления графитовой матрицы на стадии получения ИСГ при уменьшении их номера ступени. Электрохимическое переокисление, в свою очередь приводит к максимальной глубине окисления матрицы интеркалированного графита, что в свою очередь ведет к минимальной газопроницаемости образцов ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-Т в сравнении с образцами, ГФ<sub>НГ</sub>-п-Т, в основе которых лежит химический синтез НГ.

Как было изложено выше, сравнительный анализ структуры образцов показывает, что в ходе получения ТРГ/ГФ, в основе которого лежит электрохимический синтез ОГ, наблюдаются аналогичные структурные

трансформации, как и в случае получения ТРГ/ГФ на основе бисульфата графита I ступени. При получении ТРГ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 из электрохимического ОГ, происходит наиболее значительное диспергирование графитовой матрицы, расщепление кристаллитов вдоль оси *c* и образование аморфного углерода в структуре ТРГ. Совокупность данных факторов в ходе прессования ТРГ приводит к увеличению адгезионного взаимодействия между графитовыми пачками и закрытию большинства макропор для газотранспорта в образце ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800.



**Рис. 56.** Распределения пор по размерам образцов ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 и ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800, полученные методами ртутной порометрии (а) и низкотемпературной адсорбции азота (б).

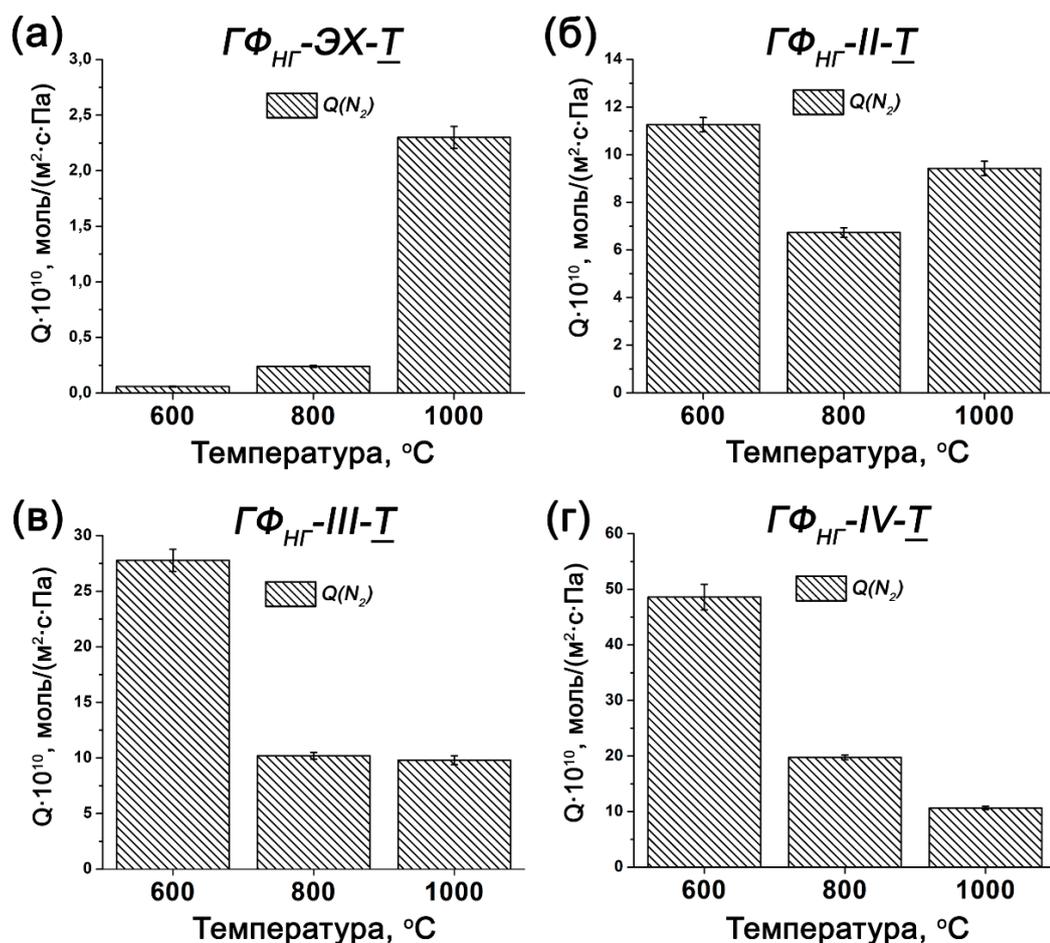
Пористая структура образцов ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 и ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 была исследована методами ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота. Характеристический размер макропор ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 составляет 55 нм, что значительно меньше характеристического размера пор ГФ<sub>НГ</sub>-II-800, в основе получения которой лежит химический синтез НГ (рис. 56 а).

Вероятно, в образце ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800, как и в ГФ на основе БСГ I ступени транспорт газа может осуществляться только в порах межкристаллитного пространства, которые блокируются аморфным углеродом. Это приводит к резкому уменьшению газопроницаемости ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 по сравнению с другими образцами ГФ<sub>НГ</sub>-n-800. Кроме того, эти образцы имеют мезопоры с характеристическим размером 3 нм (рис. 56 б).

Как было показано в предыдущих разделах, в зависимости от температуры получения ТРГ минимум газопроницаемости смещался в сторону меньшей температуры – 600 °С в случае ГФ на основе БСГ I ступени по сравнению с ГФ на основе БСГ II, III, IV ступеней, для которых минимум проницаемости наблюдается при 800 °С. Для ГФ на основе нитрата графита наблюдается аналогичная тенденция.

Для ГФ, в основе получения которой лежит электрохимический синтез ОГ, минимум проницаемости наблюдается при температуре получения ТРГ - 600 °С (**рис. 57 а**). С повышением температуры получения ТРГ до 1000 °С газопроницаемость ГФ<sub>НГ-ЭХ-Т</sub> увеличивается на порядок. В случае графитовой фольги на основе нитрата графита II ступени минимум газопроницаемости наблюдается при температуре 800 °С (**рис. 57 б**). Для образцов ГФ на основе НГ III и IV ступеней характерны большие значения проницаемостей, при этом, с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 1000 °С наблюдалось только уменьшение проницаемости азота в 3,7 и в 4,6 раза, соответственно, для ГФ<sub>НГ-III-Т</sub> и ГФ<sub>НГ-IV-Т</sub> (**рис. 57 в, г**). Стоит отметить, что с ростом температуры от 800 до 1000 °С для образцов ГФ<sub>НГ-IV-Т</sub> наблюдается более заметное снижение газопроницаемости почти в 2 раза (**рис. 57 г**) по сравнению с образцами ГФ<sub>НГ-III-Т</sub>, для которых проницаемость ГФ<sub>НГ-III-800</sub> и ГФ<sub>НГ-III-1000</sub> практически одинакова (**рис. 57 в**).

Для ГФ на основе нитрата графита заметно, что минимум проницаемости, смещается в сторону более высоких температур получения ТРГ с ростом номера ступени ИСГ. Вероятно, в ходе получения образцов ГФ<sub>НГ-ЭХ-Т</sub>, как и в случае ГФ<sub>БСГ-I-Т</sub>, достигается примерно одинаковая степень диспергирования матрицы ТРГ, и максимальное адгезионное взаимодействие между графитовыми пачками достигается при прессовании ТРГ, полученного как при 600, так и при 1000 °С, а увеличение проницаемости в большей степени связано с уменьшением доли аморфного углерода и формированием новых пор в межкристаллитном пространстве графитовой матрицы. В то же время, в случае уменьшения газопроницаемости ГФ<sub>НГ-IV-Т</sub> с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 1000 °С, более значимую роль играет увеличение диспергирования матрицы ТРГ и, соответственно, увеличение количества контактов между графитовыми пачками при прессовании ТРГ, что ведет к закрытию макропор для газотранспорта в ГФ.



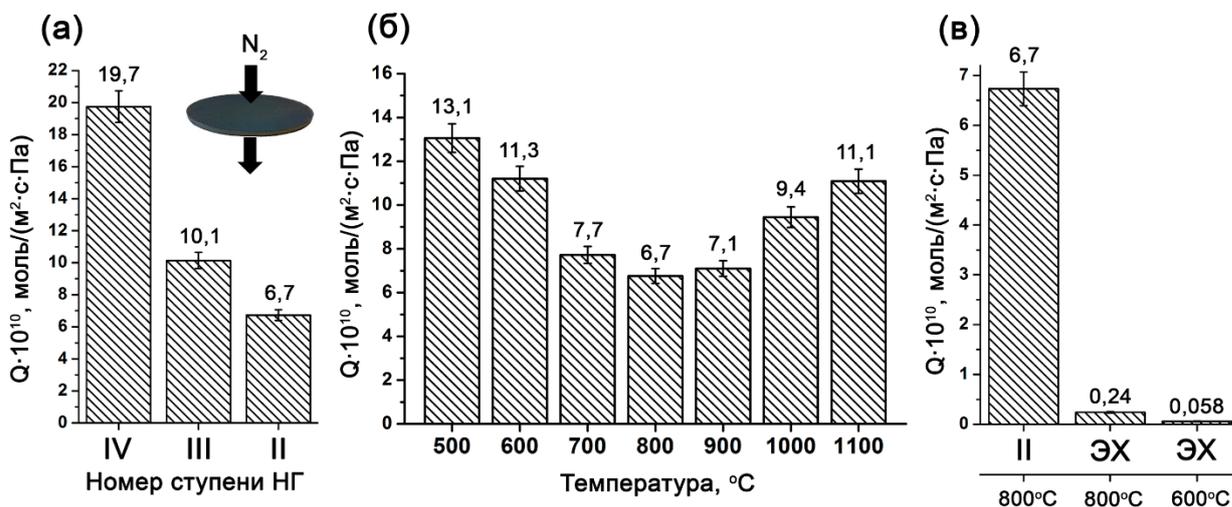
**Рис. 57.** Зависимость проницаемости азота ГФ, в основе получения которой лежит электрохимический синтез НГ (а) и синтез нитрата графита II (б), III (в) и IV (г) ступеней, от температуры получения ТРГ.

### III.4.2. Подбор оптимальных условий для получения графитовой фольги с высокой герметичностью и определение уровня утечки газа через материал

Путем изменения глубины окисления НГ на стадии получения интеркалированных соединений графита и варьирования температуры получения ТРГ возможно получение графитовой фольги с минимальной газопроницаемостью, т.е. максимальной эффективностью в качестве уплотнительного материала. В случае химического способа получения ГФ, в основе которого лежит синтез нитрата графита путем взаимодействия графита с концентрированной азотной кислотой, материал с минимальной газопроницаемостью получается из НГ самой низкой возможной ступени - II (рис. 58 а).

При построении зависимости газопроницаемости 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/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ )), и последующее увеличение проницаемости с ростом температуры до 1100 °С (**рис. 58 б**). Таким образом, среди образцов ГФ, в основе получения которых лежит химический синтез НГ, минимальной газопроницаемостью, обладает ГФ из ТРГ, полученного при 800 °С на основе нитрата графита II ступени.



**Рис. 58.** Подбор условий для получения графитовой фольги на основе НГ с минимальным уровнем газопроницаемости в направлении, параллельном оси прессования ГФ: зависимость газопроницаемости ГФ от номера ступени НГ (а), температуры получения ТРГ (б) и газопроницаемость ГФ на основе электрохимического ОГ (в).

Электрохимический способ синтеза НГ и ОГ позволяет получить графитную фольгу с повышенной эффективностью в качестве уплотнительного материала по сравнению с ГФ на основе НГ, полученного химическим способом. Образец ГФ<sub>НГ-ЭХ-800</sub> на основе электрохимического НГ характеризовался проницаемостью азота, на порядок меньшей ( $0,24 \cdot 10^{-10}$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ )), чем ГФ<sub>НГ-II-800</sub> (**рис. 58 в**). Снижение температуры терморасширения электрохимического ОГ до 600 °С приводит к еще большему уменьшению газопроницаемости ГФ<sub>НГ-ЭХ-600</sub> (до  $0,058 \cdot 10^{-10}$  моль/( $\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ )) по сравнению с ГФ<sub>НГ-ЭХ-800</sub> (**рис. 58 в**). Таким образом, графитовая фольга, в основе получения которой лежит электрохимический синтез НГ и ОГ, может служить наилучшей основой для получения уплотнительных материалов с повышенной эффективностью.

До настоящего момента проводилось исследование газопроницаемости ГФ в направлении, параллельном оси прессования. В то же время, в реальных условиях эксплуатации графитового уплотнения, зажатого между двумя поверхностями, утечка газа обычно происходит в направлении, перпендикулярном оси прессования, т.е. параллельном расположению графитовых слоев. Таким образом, следующая часть работы была посвящена исследованию уровня утечки полученных материалов.

Для соответствия практической необходимости при исследовании влияния условий получения ГФ на ее эффективность в качестве уплотнительного материала, был измерен уровень утечки азота ГФ, который служит мерой герметичности уплотнительных материалов. В данном случае под уровнем утечки ( $Q$ , моль/(м<sup>2</sup>·с·Па)) подразумевается величина газопроницаемости через кольцо из графитовой фольги в направлении, перпендикулярном оси прессования; графитовая фольга при этом зажата между двумя металлическими поверхностями и на нее приложена определенная нагрузка. Исследование уровня утечки азота проводилось на установке TEMES fl.ai1 для измерения герметичности уплотнительных материалов.

Стандарты для испытания герметичности требуют проведение эксперимента в условиях, приближенных к условиям эксплуатации уплотнительных материалов на основе ГФ: перепад давления, при котором происходит утечка азота - 40 бар, и нагрузка на графитовое кольцо - 5-80 МПа, т.к. обычно, при использовании оно зажато между двумя поверхностями. Уплотнение имеет форму кольца толщиной  $1,5 \pm 0,15$  мм, с внутренним и внешним диаметром - 49 и 92 мм, соответственно, и средним значением длины окружности - 220 мм.

Приложение нагрузки от 5 до 80 МПа на уплотнение из графитовой фольги приводит к уменьшению высоты ГФ и, соответственно, увеличению ее плотности. Структура ГФ, которая зависит от номера ступени НГ, также влияет на сжимаемость графитовой фольги под нагрузкой. Сжимаемость ГФ<sub>НГ-п-800</sub> незначительно снижается от 51,2 до 47,6 % при уменьшении номера ступени от IV до II, в то время как сжимаемость ГФ<sub>НГ-ЭХ-800</sub> снижается до 31,5% по сравнению с сжимаемостью ГФ<sub>НГ-II-800</sub> (**рис. 59 а**). Приложение нагрузки на уплотнение из графитовой фольги приводит к уменьшению высоты ГФ и, соответственно,

увеличению ее плотности (рис. 59 б). При максимальной нагрузке 80 МПа значения плотности  $\Gamma\Phi_{\text{HG-IV-800}}$ ,  $\Gamma\Phi_{\text{HG-III-800}}$ ,  $\Gamma\Phi_{\text{HG-II-800}}$  и  $\Gamma\Phi_{\text{HG-ЭХ-800}}$  составляли  $2,04\pm 0,06$ ;  $2,01\pm 0,08$ ;  $1,95\pm 0,08$  и  $1,59\pm 0,13$  г/см<sup>3</sup>, соответственно. Относительно низкая плотность  $\Gamma\Phi_{\text{HG-ЭХ-800}}$  при нагрузке 80 МПа обусловлена низкой сжимаемостью материала по сравнению с другими образцами.

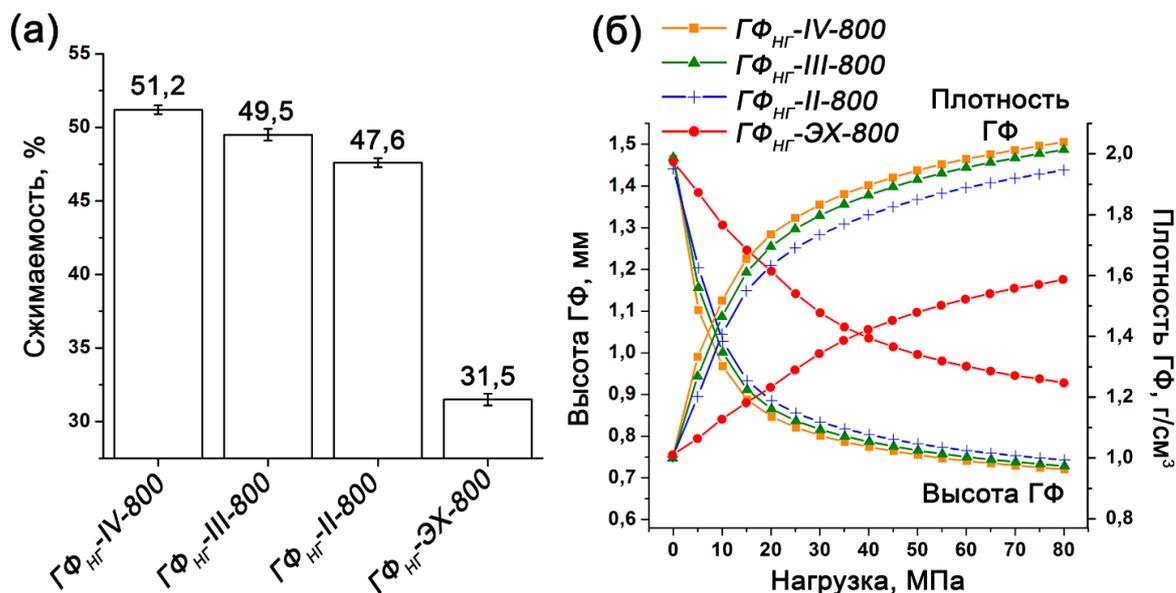


Рис. 59. Сжимаемость образцов  $\Gamma\Phi_{\text{HG-n-800}}$  и  $\Gamma\Phi_{\text{HG-ЭХ-800}}$  (а); зависимость высоты и плотности  $\Gamma\Phi_{\text{HG-n-800}}$  и  $\Gamma\Phi_{\text{HG-ЭХ-800}}$  от приложенной нагрузки на образец (б).

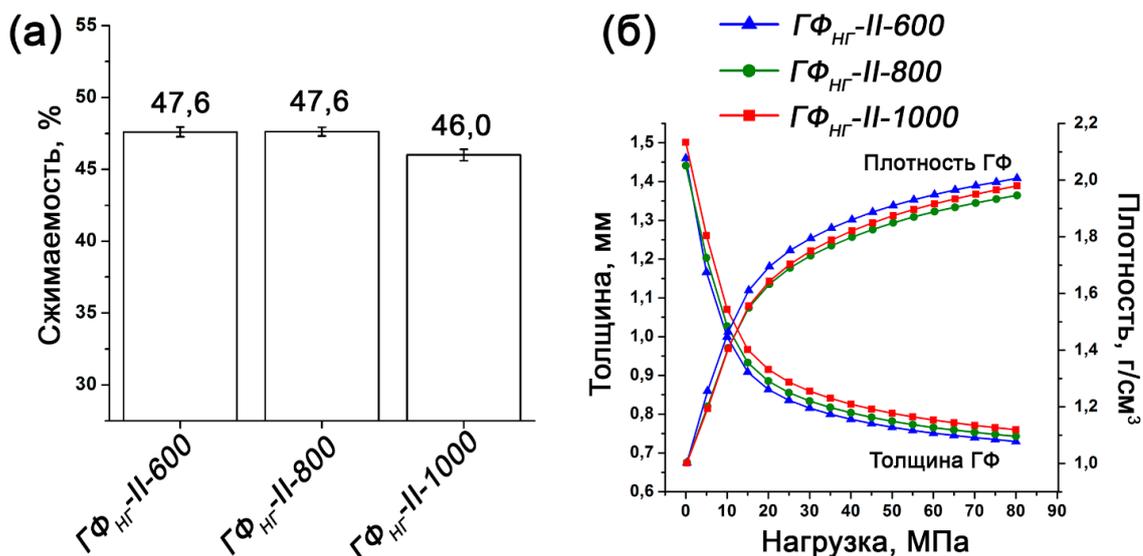


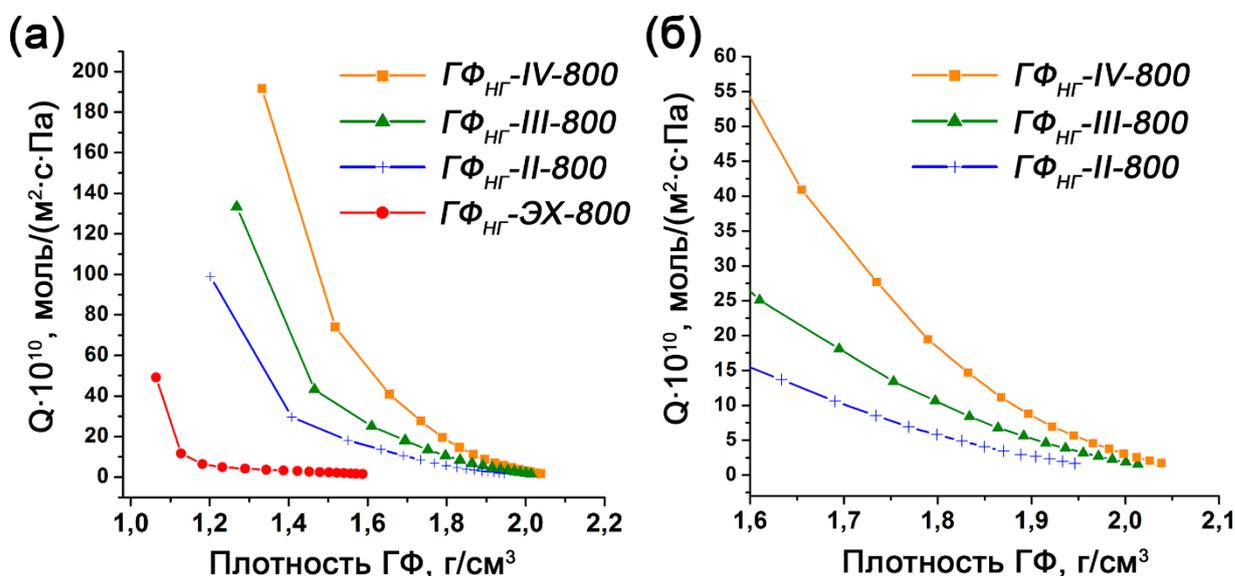
Рис. 60. Сжимаемость образцов  $\Gamma\Phi_{\text{HG-II-T}}$ ; зависимость высоты и плотности  $\Gamma\Phi_{\text{HG-II-T}}$  от приложенной нагрузки на образец (б).

С ростом температуры получения ТРГ от 600 до 1000 °С сжимаемость образцов  $\Gamma\Phi_{\text{HG-II-T}}$  практически не изменяется (рис. 60 а), с чем связано

достижение близких значений плотностей  $2,01 \pm 0,07$ ;  $1,95 \pm 0,08$  и  $1,98 \pm 0,07$  г/см<sup>3</sup> при максимальной нагрузке 80 МПа на образцы ГФ<sub>НГ</sub>-II-600, ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 и ГФ<sub>НГ</sub>-II-1000, соответственно (рис. 60 б).

Корректнее сравнивать скорости утечки материалов с одинаковой плотностью. Таким образом, скорость утечки образцов изучалась не в зависимости от нагрузки на образец, а в зависимости от плотности ГФ, соответствующей определенной нагрузке.

На рис. 61 а показана зависимость уровня утечки образцов ГФ<sub>НГ</sub>-n-800 и ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 от плотности ГФ. Уровень утечки всех образцов уменьшается с увеличением плотности ГФ, что связано с закономерным уменьшением общей пористости. Для каждой фиксированной плотности ГФ наблюдается тенденция к изменению уровня утечки, аналогичная зависимости газопроницаемости в направлении, параллельном оси прессования ГФ. При фиксированной плотности уровень утечки уменьшается с уменьшением номера ступени НГ. Эта тенденция наблюдается даже для высоких плотностей материала до 2,1 г/см<sup>3</sup> (рис. 61 б). Для фиксированной плотности 1,75, 1,8 и 1,95 г/см<sup>3</sup> наблюдается снижение скорости утечки ГФ<sub>НГ</sub>-n-800 в 3-3,4 раза с уменьшением номера ступени НГ от IV до II (таблица 14).

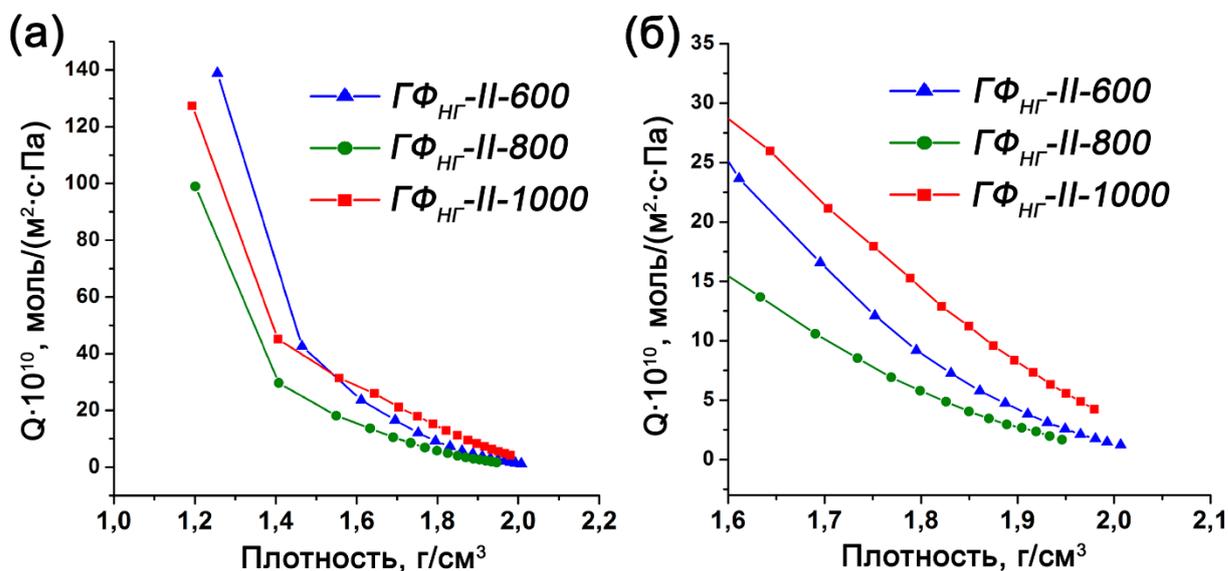


**Рис. 61.** Зависимость уровня утечки образцов ГФ<sub>НГ</sub>-n-800 и ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 от плотности в широком диапазоне плотностей (а) и зависимость уровня утечки образцов ГФ<sub>НГ</sub>-n-800 в диапазоне плотностей от 1,6 до 2,1 г/см<sup>3</sup> (б).

**Таблица 14.** Значения уровня утечки образцов графитовой фольги на основе нитрата графита IV, III, II ступеней.

Образец ГФ	Плотность ГФ, г/см <sup>3</sup>		
	1,75	1,8	1,95
	Q·10 <sup>10</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па) (±0,2·10 <sup>-10</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па))		
ГФ <sub>НГ</sub> -IV-800	27,7	19,4	5,7
ГФ <sub>НГ</sub> -III-800	13,4	10,6	3,2
ГФ <sub>НГ</sub> -II-800	8,5	5,8	1,7

Для образцов ГФ<sub>НГ</sub>-II-Т также наблюдалось уменьшение уровня утечки азота с ростом их плотности. При этом, в зависимости от температуры получения ТРГ, минимальной проницаемостью характеризовалась ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 при каждой фиксированной плотности (рис. 62). Для фиксированных плотностей 1,75, 1,8 и 1,95 г/см<sup>3</sup> наблюдалось снижение уровня утечки до значений 8,5·10<sup>-10</sup>; 5,8·10<sup>-10</sup> и 1,7·10<sup>-10</sup> моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), соответственно, с ростом температуры получения ТРГ от 600 до 800 °С и дальнейшее увеличение уровня утечки с ростом температуры до 1000 °С (таблица 15). Таким образом, наличие минимума для температуры получения ТРГ 800 °С характерно как для газопроницаемости графитовой фольги в направлении, параллельном оси прессования ГФ, так и для уровня утечки т.е. проницаемости в направлении, перпендикулярном оси прессования ГФ.

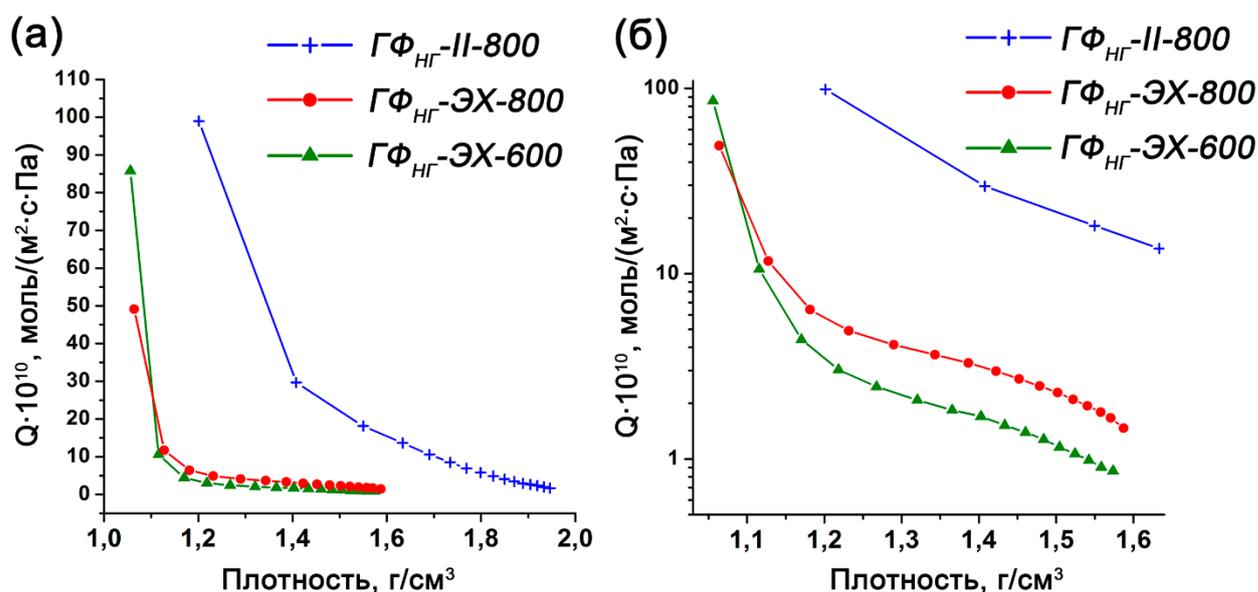


**Рис. 62.** Зависимость уровня утечки образцов ГФ<sub>НГ</sub>-II-Т от плотности в широком диапазоне плотностей (а) и зависимость уровня утечки ГФ<sub>НГ</sub>-n-800 в диапазоне плотностей от 1,6 до 2,1 г/см<sup>3</sup> (б).

**Таблица 15.** Значения уровня утечки образцов графитовой фольги на основе нитрата графита IV, III, II ступеней.

Образец ГФ	Плотность ГФ, г/см <sup>3</sup>		
	1,75	1,8	1,95
	Q·10 <sup>10</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па) (±0,2·10 <sup>-10</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па))		
ГФ <sub>НГ</sub> -II-600	12,1	9,2	2,6
ГФ <sub>НГ</sub> -II-800	8,5	5,8	1,7
ГФ <sub>НГ</sub> -II-1000	18,0	15,3	5,6

Образец ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800, в основе получения которого лежал электрохимический синтез ОГ, имеет уровень утечки, на порядок меньший, чем уровень утечки ГФ<sub>НГ</sub>-II-800 во всем диапазоне плотностей (**рис. 63 а**). Еще меньший уровень утечки достигается для образца ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-600. Т.к. из-за низкой сжимаемости образцов ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-600 и ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 их плотность при максимальной нагрузке 80 МПа не превышала 1,6 г/см<sup>3</sup>, сравнение уровня утечки данных образцов ГФ для фиксированной плотности проводилось для диапазона плотностей 1,1-1,6 г/см<sup>3</sup> (**рис. 63 б**). Уровень утечки ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 на порядок ниже, чем скорость утечки ГФ<sub>НГ</sub>-II-800, а уровень утечки ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-600 - в 2 раза ниже, чем у ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 для фиксированных плотностей ГФ 1,2; 1,4 и 1,55 г/см<sup>3</sup> (**таблица 16**).



**Рис. 63.** Зависимость уровня утечки образцов ГФ<sub>НГ</sub>-II-800, ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-800 и ГФ<sub>НГ</sub>-ЭХ-600 от плотности в широком диапазоне плотностей (а) и в диапазоне плотностей от 1,1 до 1,6 г/см<sup>3</sup> (б).

**Таблица 16.** Значения уровня утечки ГФ, в основе получения которой лежит НГ II ступени, и ГФ, в основе получения которой лежит электрохимический ОГ.

Образец ГФ	Плотность ГФ, г/см <sup>3</sup>		
	1,2	1,4	1,55
	Q·10 <sup>10</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па) (±0,2·10 <sup>-10</sup> моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па))		
ГФ <sub>НГ-II-800</sub>	98,9	29,7	18,1
ГФ <sub>НГ-ЭХ-800</sub>	6,4	3,3	1,8
ГФ <sub>НГ-ЭХ-600</sub>	3,0	1,7	0,9

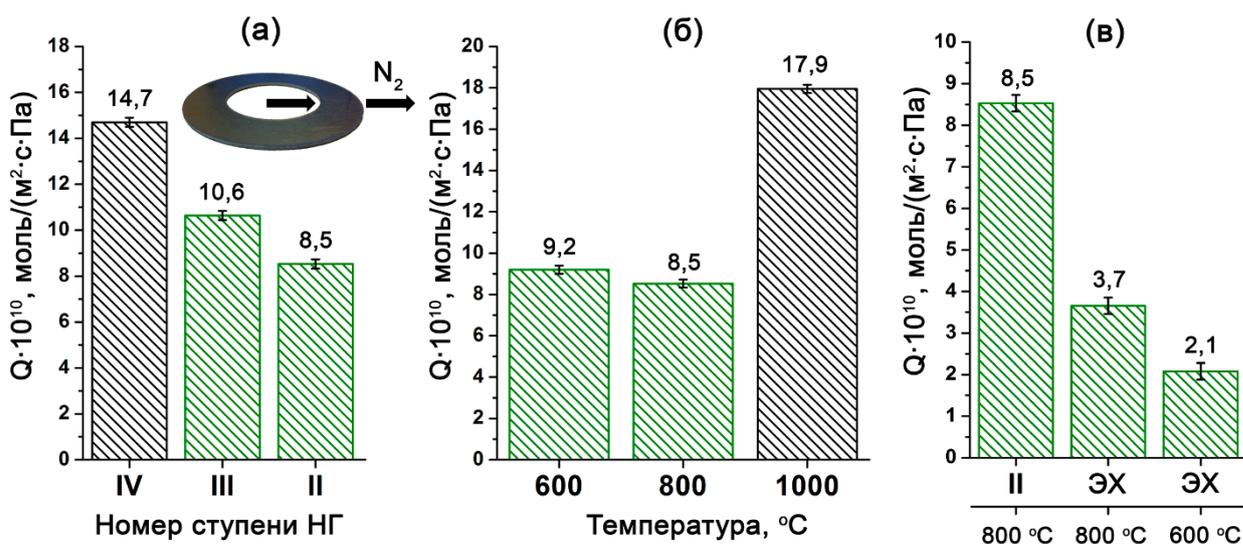
Согласно международному стандарту DIN 3535-6 уровень утечки уплотнения (единица измерения, предусмотренная стандартом - мг/с/м), которая представляет собой отношение потока газа через материал (мг/с) к средней длине окружности уплотнения (м), должен быть менее 0,1 мг/с/м (соответствует 11·10<sup>-10</sup> моль/(м<sup>2</sup>·с·Па)) при величине нагрузки 32 МПа и перепаде давления азота 40 бар.

При нагрузке 30 МПа значения скорости утечки образцов ГФ<sub>НГ-IV-800</sub>, ГФ<sub>НГ-III-800</sub> и ГФ<sub>НГ-II-800</sub> составляют 14,7·10<sup>-10</sup>; 10,6·10<sup>-10</sup> и 8,5·10<sup>-10</sup>, что соответствует 0,132; 0,097 и 0,080 (±0,002 мг/с/м). Значения уровня утечки ГФ из ТРГ, полученного при 800 °С на основе НГ III и II ступеней, меньше 0,1 мг/с/м, что удовлетворяет требованиям стандарта DIN 3535-6 (**рис. 64 а**).

В случае ГФ<sub>НГ-II-T</sub> из ТРГ, полученного при разных температурах, под нагрузкой 30 МПа уровни утечки ГФ<sub>НГ-II-600</sub>, ГФ<sub>НГ-II-800</sub> и ГФ<sub>НГ-II-1000</sub> составляют 9,2·10<sup>-10</sup>; 8,5·10<sup>-10</sup> и 18,0·10<sup>-10</sup> моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), что соответствует 0,084; 0,080 и 0,172 мг/с/м (±0,002 мг/с/м). В зависимости от температуры получения ТРГ, значения уровней утечек ГФ из ТРГ, полученного при 600 и 800 °С на основе НГ II ступени, удовлетворяют требованиям стандарта DIN 3535-6 (**рис. 64 б**). Таким образом, в случае химического получения НГ, наибольшей герметичностью, удовлетворяющей стандарту DIN 3535-6, обладает ГФ<sub>НГ-II-800</sub> из ТРГ, полученного при 800 °С на основе нитрата графита II ступени.

Герметичность ГФ можно значительно улучшить путем электрохимического получения НГ и ОГ и графитовой фольги на их основе (**рис. 64 в**). При нагрузке 30 МПа уровень утечки образца ГФ<sub>НГ-ЭХ-800</sub> составляет 3,7·10<sup>-10</sup> моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), что соответствует 0,045 мг/с/м. Уменьшение температуры терморасширения

электрохимического ОГ до 600 °С позволяет достичь минимального уровня утечки  $\Gamma_{\text{НГ-ЭХ-600}} = 2,1 \cdot 10^{-10}$  моль/(м<sup>2</sup>·с·Па), что соответствует 0,026 мг/с/м (рис. 64 в).



**Рис. 64.** Зависимость уровня утечки ГФ от номера ступени нитрата графита (а); зависимость уровня утечки ГФ на основе НГ II ступени от температуры получения ТРГ (б) и сравнение уровней утечки образцов ГФ<sub>НГ-II-800</sub>, ГФ<sub>НГ-ЭХ-800</sub> и ГФ<sub>НГ-ЭХ-600</sub> (в) (нагрузка на образцы 30 МПа, зеленым выделены ГФ с уровнем утечки, соответствующим стандарту DIN 3535-6).

Хотя получение ГФ, в основе которого лежит электрохимический синтез НГ, и позволяет производить материал с меньшей газопроницаемостью, данный метод требует достаточно большого количества затраченного электричества для получения ОГ и, опять же, является менее технологичным по сравнению с классическим способом получения ГФ, в основе которого лежит химическое окисление графита азотной кислотой. Однако, при необходимости можно достичь лучших показателей герметичности, используя электрохимическое переокисление графита на первой стадии получения ГФ.

Таким образом, исследование, проведенное в настоящей работе, позволило предложить условия для получения наиболее эффективного уплотнительного материала с заданными функциональными свойствами. графитовая фольга из ТРГ, полученного при 600-800 °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/(м<sup>2</sup>·с·Па), с другой стороны, способ ее получения является наиболее технологичным.

## **III.5. Влияние добавок оксидов металлов на газопроницаемость и функциональные свойства материалов на основе терморасширенного графита**

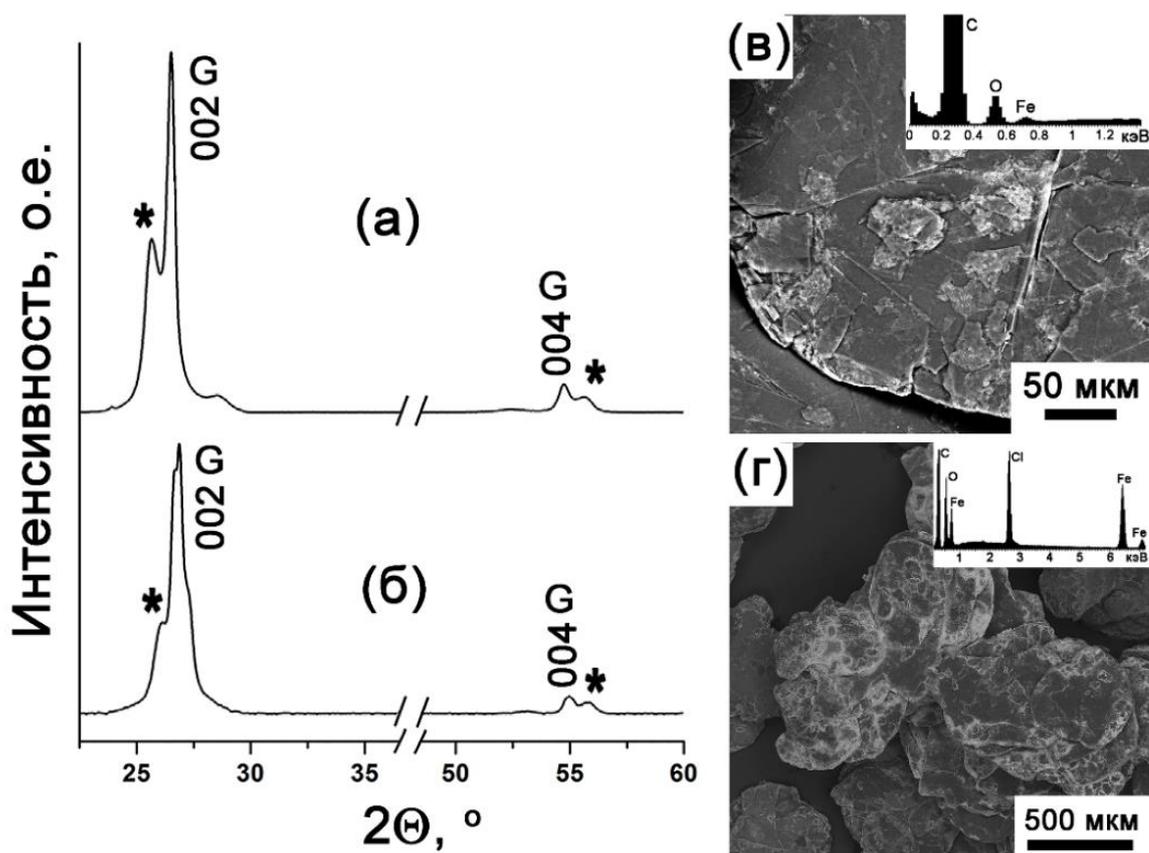
### **III.5.1. Получение и исследование газопроницаемости материалов на основе терморасширенного графита, содержащего оксид железа**

Еще одним фактором, влияющим на газопроницаемость ГФ, является присутствие примесной фазы 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.

В данной части работы исследовалось влияние примесей, содержащихся в графитовой фольге, на ее газопроницаемость, а следовательно, и на герметичность. Графитовая фольга с  $Fe_2O_3$  выступала в качестве модельной системы для данного исследования. Оксид железа был выбран в качестве примеси, т.к., с одной стороны, 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 ходе промышленного производства графитовой фольги часто используется графит из различных месторождений и с различной степенью очистки, поэтому с точки зрения практического применения важным было определить влияние примеси на газопроницаемость ГФ. В данной работе использовался графит высокой частоты 99,9 %, поэтому примеси вводились искусственно. С другой стороны, методика получения терморасширенного графита, содержащего оксид железа, путем пропитки окисленного графита в растворе соли  $Fe^{3+}$  и терморасширение пропитанного ОГ является наименее трудозатратной и позволяет получить ТРГ с различным содержанием  $Fe_2O_3$  [93,94].

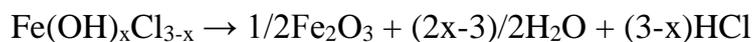
На первой стадии получения железосодержащей графитовой фольги было осуществлено нанесение хлорида железа (III) на поверхность окисленного графита методом пропитки. Для пропитки использовался ОГ<sub>нг-II</sub>, полученный путем гидролиза нитрата графита II ступени. Пропитка осуществлялась в водном растворе хлорида железа (III) с концентрацией 5, 10, 15 и 35 мас.%. Пропитка ОГ в водных растворах хлорида железа различной концентрации позволяет варьировать содержание соли железа в ОГ; большее содержание соли железа достигается при пропитке ОГ в растворах с большей концентрацией.

При исследовании полученных образцов пропитанного ОГ методом РФА на рентгенограммах наблюдались только пики, относящиеся к фазе графита и высших ступеней нитрата графита. При этом не наблюдалось пиков, характерных для соединений железа, что может свидетельствовать об их аморфном состоянии на поверхности ОГ (**рис. 65 а, б**) Методом СЭМ показано, что соль железа (III) находится на дефектах и на торцевых областях частицы графита (**рис. 65 в, г**). Присутствие соединений железа на поверхности ОГ было подтверждено методом EDX: на энергетических спектрах образцов ОГ, пропитанных в разбавленном и концентрированном растворах FeCl<sub>3</sub> наблюдались пики, относящиеся к атомам Fe и Cl (**рис. 65 в, г**). Так как пропитка осуществлялась в водном растворе, вероятнее всего, на поверхности окисленного графита адсорбировались частично гидролизованные соли железа Fe(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>, при этом не происходило образование их упорядоченной кристаллической структуры.

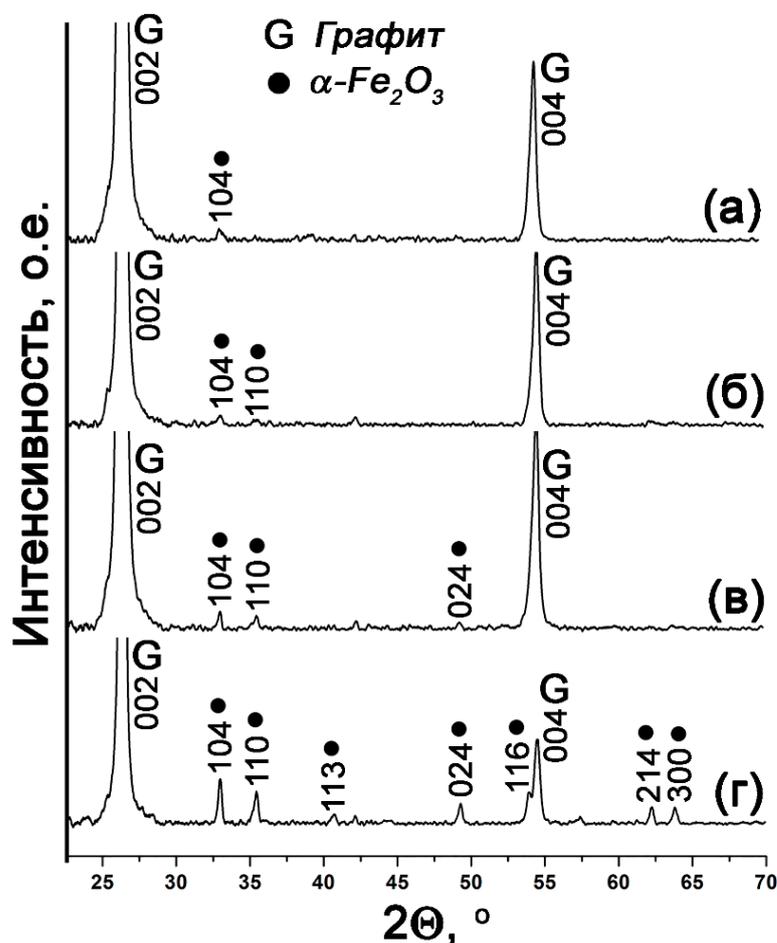


**Рис. 65.** Рентгенограмма, изображения СЭМ и EDX-спектры окисленного графита, пропитанного в 5 (а, в) и 35 (б, г) мас.% растворах FeCl<sub>3</sub>.

Вспенивание пропитанного окисленного графита в режиме термоудара при 1000 °С в воздушной атмосфере приводит к его терморасширению. Хлорид железа, адсорбированный на поверхности ОГ, разлагается при данной температуре с образованием соответствующего оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Полученные образцы ТРГ с железосодержащей фазой были спрессованы до плотности 1 г/см<sup>3</sup>. Образцы ГФ, полученные на основе ОГ, пропитанного в 5, 10, 15, 35 мас.% растворах FeCl<sub>3</sub>, обозначаются как ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-5, ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-10, ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-15, ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-35, соответственно.

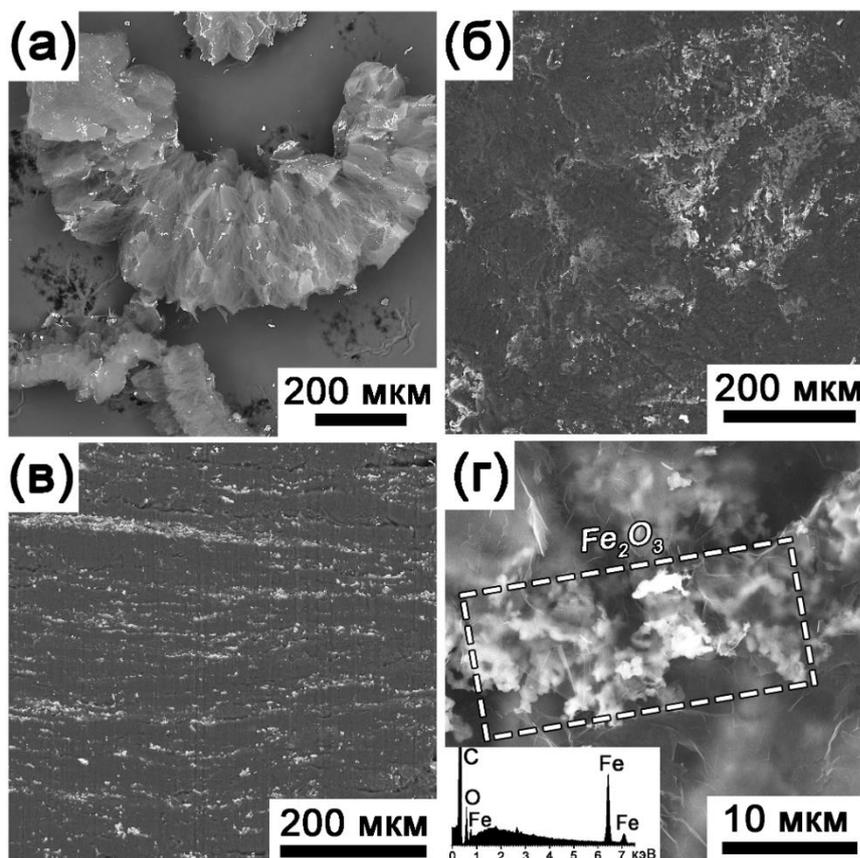


**Рис. 66.** Рентгенограммы железосодержащей графитовой фольги, полученной из ОГ, пропитанного в 5 (а), 10 (б), 15 (в) и 35 (г) мас.% растворах FeCl<sub>3</sub>.

Структура полученной железосодержащей графитовой фольги была исследована методом РФА (рис. 66). Помимо двух характеристических пиков фазы графита, на рентгенограмме образцов ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-5, ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-10, ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-15 наблюдаются только самые интенсивные пики (104), (110), относящиеся к фазе

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 66 а-в). Для образца ГФ<sub>НГ</sub>-Fe-35 наблюдаются уже ряд характеристических пиков, относящихся к  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 66 г).

Для количественного определения содержания  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ГФ был использован метод гравиметрии. При увеличении концентрации исходного раствора FeCl<sub>3</sub>, в котором был пропитан ОГ, от 5 до 35 мас.% содержание  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ГФ ( $\omega_{\text{оксида}}$ ) увеличивается от 0,64 до 9,43 мас.% (таблица 17).



**Рис. 67.** Изображения СЭМ терморасширенного графита, содержащего Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а); поверхность (б) и боковой вид ГФ (в), содержащей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, частицы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в структуре ГФ и EDX-спектр (г).

Частицы оксида железа располагаются на дефектах и сгибах червеобразных частиц ТРГ (рис. 67 а). На первых этапах прессования железосодержащего терморасширенного графита происходит сближение червеобразных частиц ТРГ и их механическое сцепление. На последующих этапах происходит деформация частиц ТРГ с образованием пористой структуры графитовой фольги. На данном этапе происходит адгезионное взаимодействие между углеродными пачками ТРГ. Частицы железосодержащей фазы ТРГ при прессовании в ГФ оказываются зажаты между графитовыми пачками и распределены во всем объеме материала.

(рис. 67 б, в) На изображении СЭМ видно, что частицы  $Fe_2O_3$ , размер которых не превышает 10 мкм, образуют протяженные агломераты, пронизывающие пористую структуру графита (рис. 67 г).

Адгезионное взаимодействие на границе графит – оксид металла слабее, чем на границе между углеродными пачками ТРГ, что приводит к возможности газотранспорта через дополнительные полости в структуре ГФ на границе графит - оксид. Газопроницаемость  $ГФ_{НГ-Fe-35}$  увеличивалась в 3 раза по сравнению с ГФ, полученной в тех же условиях без введения железосодержащей фазы ( $ГФ_{НГ-II-1000}$ ) (таблица 17, рис. 68). При этом происходит увеличение проницаемости азота от  $26,9 \cdot 10^{-10}$  до  $32,4 \cdot 10^{-10}$  моль/( $m^2 \cdot c \cdot Pa$ ), водорода - от  $95 \cdot 10^{-10}$  до  $109 \cdot 10^{-10}$  моль/( $m^2 \cdot c \cdot Pa$ ) при увеличении содержания  $Fe_2O_3$  в графитовой фольге от 0,64 до 9,43 мас.% (таблица 17, рис. 68). Стоит отметить, что даже малое количество примеси оксида железа  $\sim 1$  мас.% приводит к достаточно значительному увеличению газопроницаемости ГФ. Вероятно, это связано с тем, что даже незначительное количество частиц  $Fe_2O_3$  препятствует адгезионному взаимодействию между графитовыми пачками, что способствует формированию пор, открытых для газотранспорта.

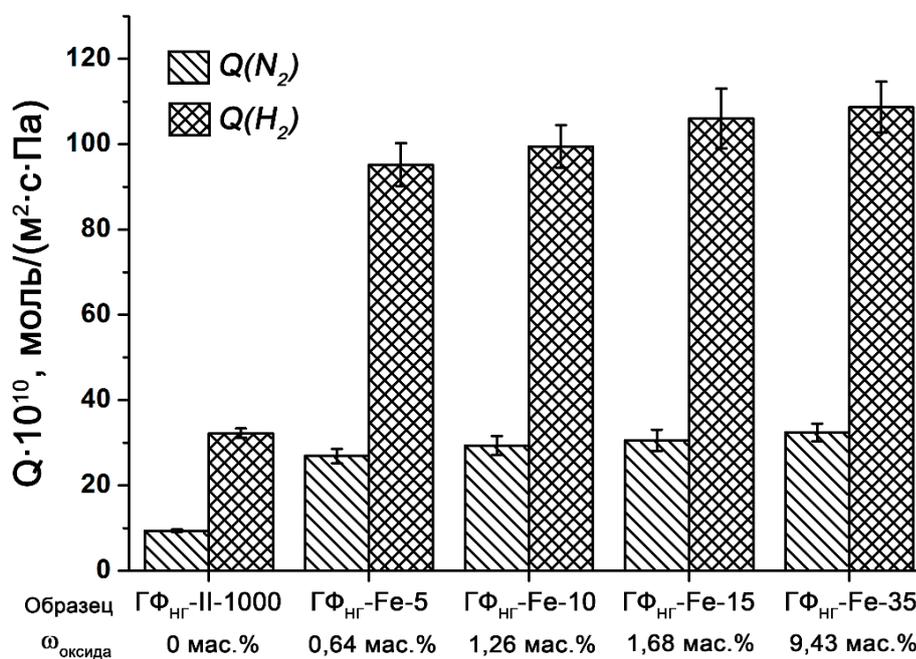


Рис. 68. Зависимость газопроницаемости железосодержащей графитовой фольги от содержания оксида железа (III).

**Таблица 17.** Проницаемость по азоту и водороду графитовой фольги, с различным содержанием оксида железа (III).

Образец	$\omega_{\text{оксида, мас. \%}}$	$Q(\text{N}_2) \cdot 10^{10},$ моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па)	$Q(\text{H}_2) \cdot 10^{10},$ моль/(м <sup>2</sup> ·с·Па)
ГФ <sub>НГ</sub> -II-1000	-	9,4±0,3	32,3±1,1
ГФ <sub>НГ</sub> -Fe-5	0,64±0,02	26,9±1,7	95±5
ГФ <sub>НГ</sub> -Fe-10	1,26±0,09	29,4±2,2	100±5
ГФ <sub>НГ</sub> -Fe-15	1,68±0,15	30,6±2,5	106±7
ГФ <sub>НГ</sub> -Fe-35	9,43±0,26	32,4±2,1	109±6

Таким образом, прессование ТРГ с оксидной добавкой в ГФ приводит к получению высокопроницаемого материала с включениями 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.

### **III.5.2. Получение и исследование сорбционных свойств материалов на основе терморасширенного графита, содержащего оксид железа и феррит кобальта**

В настоящей работе было предложено альтернативное применение для железосодержащего терморасширенного графита, полученного при 1000 °С, 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 [93].

Была проведена модификация образца ОГ<sub>БСГ</sub>-I по вышеописанной методике: пропитка ОГ в насыщенном (50 мас.%) водном растворе FeCl<sub>3</sub> и последующее

вспенивание пропитанного ОГ при 1000 °С. Согласно РФА, фазовый состав полученного образца ТРГ был представлен графитом и преимущественно  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 69 а).

Методом мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре было подтверждено образование  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении 1 / 2,3 (рис. 69 б, таблица 18). На рентгенограмме также присутствуют рефлексы с низкой интенсивностью, соответствующие  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 69 а). Образование некоторого количества  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в данных условиях можно объяснить следующим образом. Хлорид железа (III) разлагается на поверхности графитовой матрицы при термообработке на воздухе с образованием термодинамически стабильного  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который частично восстанавливается на графите до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Однако, под воздействием окислительной атмосферы кислорода воздуха при высокой температуре магнетит окисляется до ферримагнитного  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [174]. Присутствие остаточного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в образце ТРГ (около 6 %) также подтверждено методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 69 б, таблица 18) [175].

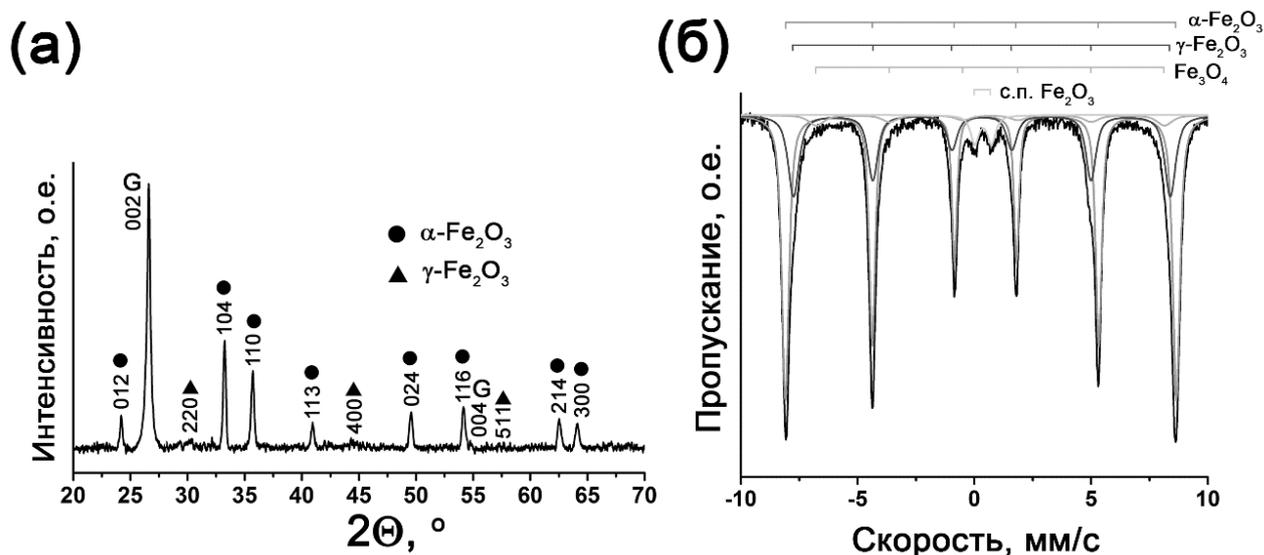


Рис. 69. Рентгенограмма (а) и мессбауэровский спектр (б) образца ТРГ, содержащего оксиды железа (III), полученного при 1000 °С.

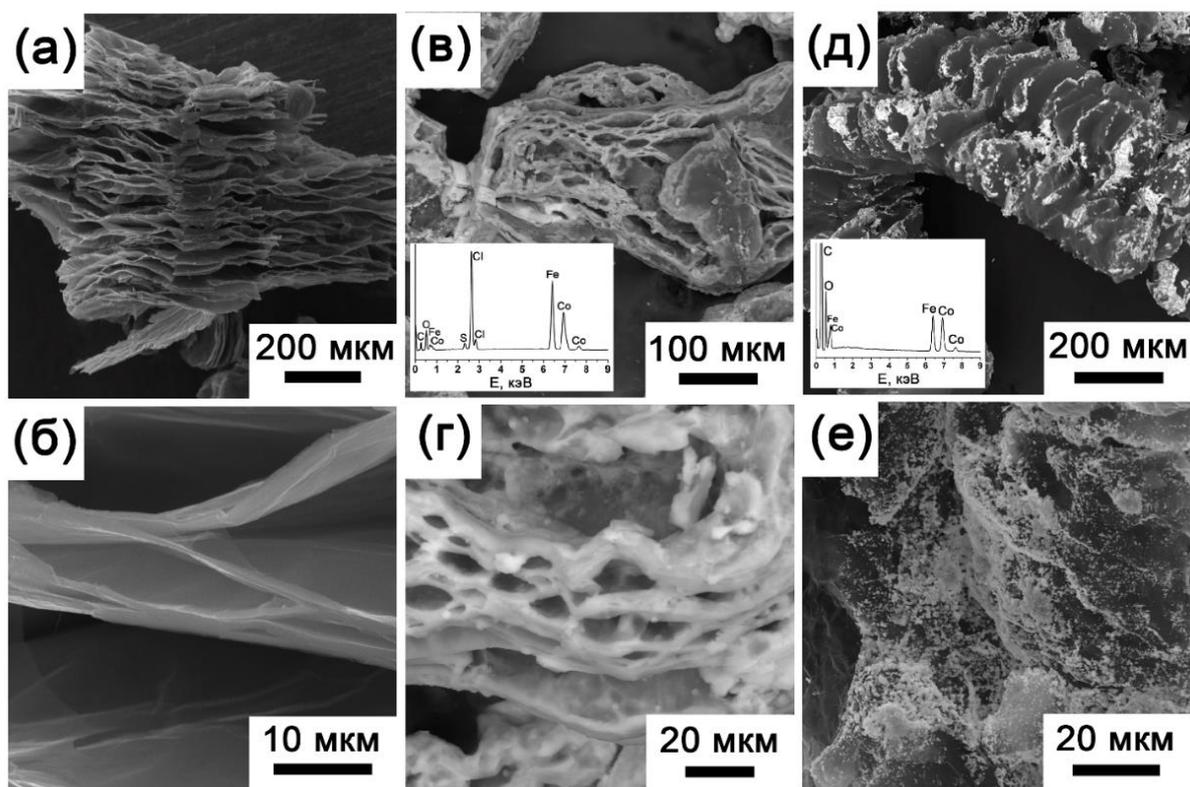
**Таблица 18.** Параметры мессбауэровского спектра (комнатная температура) образца ТРГ, содержащего оксиды железа (III), полученного при 1000 °С.

Фаза	IS, мм/с (± 0,03 мм/с)	QS, мм/с (± 0,03 мм/с)	H, кЭ (± 10 кЭ)	A, % (± 5 отн.%)
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (секстет)	0,37	-0,20	516	63
$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (секстет)	0,32	0,00	501	28
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (секстет)	0,69	0,00	463	6
с.п. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (дублет)	0,37	0,71	3	3

Дублет на спектре соответствует небольшому количеству суперпарамагнитных частиц оксида железа (III). В данных условиях (присутствие избытка кислорода, т.к. терморасширение проводилось в потоке воздуха, и высокая температура), процесс образования оксида железа смещается в сторону образования преимущественно  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Данный железосодержащий ТРГ обладал намагниченностью насыщения 5 эме/г. Таким образом, терморасширение ОГ, пропитанного в растворе соли Fe<sup>3+</sup>, приводит к неполному образованию ферримагнитного  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для получения ТРГ, железосодержащая фаза которого полностью представлена ферромагнитным  $\alpha$ -Fe в ряде работ [93,94,100] предлагается проводить восстановление полученного ТРГ с оксидом железа (III) в водороде, но данный метод непригоден для крупномасштабного получения магнитного сорбента.

Для получения ТРГ, железосодержащая фаза которого полностью представлена ферримагнитным соединением была проведена пропитка ОГ в водном растворе смеси FeCl<sub>3</sub> (32 мас.%) и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (18 мас.%) и последующая термообработка пропитанного ОГ при температуре 1000 °С в воздушной атмосфере. ОГ<sub>БСГ-I</sub> характеризовался высокой дефектностью поверхности с многочисленными полостями, которые являются центрами сорбции солей металлов (рис. 70 а, б). Пропитка ОГ в смешанном водном растворе FeCl<sub>3</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> сопровождалась соосаждением данных солей на дефектах и полостях поверхности ОГ (рис. 70 в, г). Методом СЭМ и EDX подтверждено присутствие данных солей на поверхности ОГ (рис. 70 в).



**Рис. 70.** Изображения СЭМ исходного ОГ на основе бисульфата графита I ступени (а, б); ОГ, пропитанного в растворе  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (в, г), и ТРГ, содержащего  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (д, е).

На второй стадии проводилось терморасширение пропитанного ОГ при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом происходило одновременное образование ТРГ и разложение смеси солей до оксида железа (III) и оксида кобальта (II), которые взаимодействовали с образованием феррита  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Согласно РФА, фазовый состав модифицированного ТРГ<sub>БСГ-I-1000</sub> ( $\text{ТРГ}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) был представлен графитом и ферритом  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , а также незначительным количеством остаточного оксида  $\text{CoO}$  (**рис. 71 а**). Вероятно, его присутствие связано с некоторой неравномерностью осаждения солей на поверхность исходного ОГ.

Состав железосодержащей фазы в ТРГ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  был также изучен методом мессбауэровской спектроскопии (**рис. 71 б**). Мессбауэровские параметры приведены в **таблице 19**. Мессбауэровский спектр образца ТРГ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , полученный при  $78\text{ K}$ , состоит из четырех подспектров с изомерным сдвигом ( $\delta$ )  $0,37\text{-}0,48\text{ мм/с}$ , что соответствует иону  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических [А] и октаэдрических [В] позициях структуры шпинели [176]. Меньшее значение изомерного сдвига ( $0,37\text{ мм/с}$ ) и магнитного поля ( $509\text{ кЭ}$ ) соответствуют  $\text{Fe}^{3+}$  в

тетраэдрических позициях, что обусловлено более прочной ковалентной связью Fe-O в (A) позициях структуры шпинели (таблица 19). Появление трех подспектров (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> на рис. 71 б), соответствующих Fe<sup>3+</sup> в октаэдрических [B] позициях, объясняется различным количеством ближайших соседей Fe<sup>3+</sup> и Co<sup>2+</sup>. Площади данных подспектров соответствуют доле Fe<sup>3+</sup> в тетраэдрических и октаэдрических позициях, соотношение долей Fe<sup>3+</sup> (A)/[B] составило 46/49. (таблица 19). Таким образом, структура полученного феррита кобальта представляет собой структуру обращенной шпинели (Co<sub>0.03</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>0.97</sub><sup>3+</sup>)[Co<sub>0.97</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>1.03</sub><sup>3+</sup>]O<sub>4</sub> со степенью инверсии (долей (A) позиций, занятых ионами Fe<sup>3+</sup>), равной 0,97.

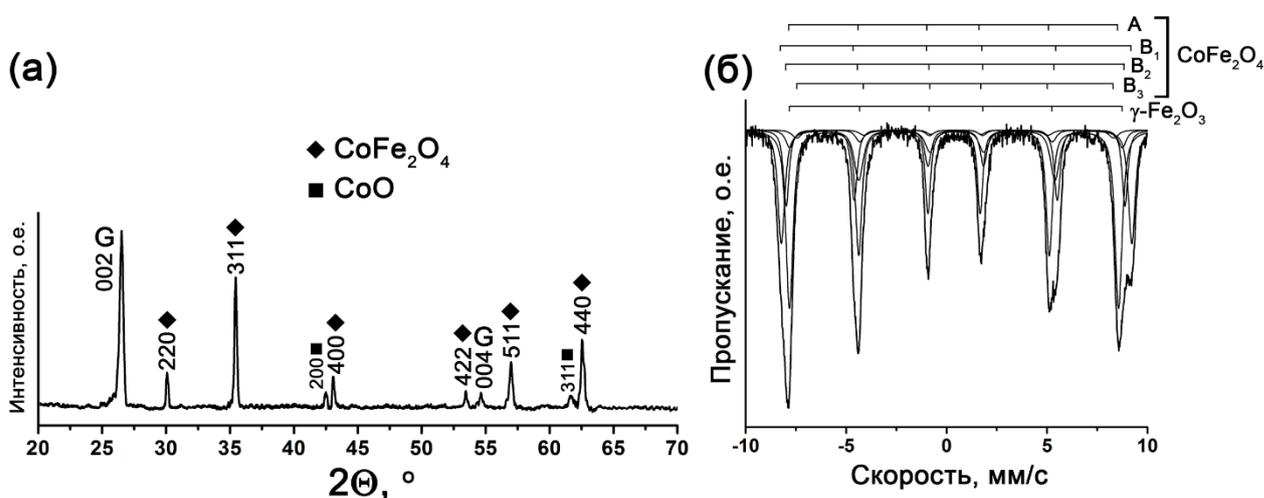


Рис. 71. Рентгенограмма (а) и мессбауэровский спектр (Т = 78 К) (б) ТРГ, содержащего CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученного при 1000 °С.

Таблица 19. Параметры мессбауэровского спектра (Т = 78 К) образца ТРГ, содержащего CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, полученного при 1000 °С.

Образец	Фаза	IS, мм/с (± 0,03 мм/с)	QS, мм/с (± 0,03 мм/с)	Н, кЭ (± 10,кЭ)	А, % (± 5 отн.%)
EG/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> А позиция (секстет)	0,37	0,00	509	46
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> В <sub>1</sub> позиция (секстет)	0,48	0,04	542	26
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> В <sub>2</sub> позиция (секстет)	0,48	-0,06	524	20
	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> В <sub>3</sub> позиция (секстет)	0,45	-0,04	490	3
	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (секстет)	0,47	0,00	514	5

На мессбауэровском спектре образцов также наблюдается низкоинтенсивный секстет, соответствующий γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вероятно, присутствие остаточного γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

также связано с некоторой неравномерностью соосаждения солей железа (III) и кобальта (II) на поверхность исходного ОГ.

Частицы феррита располагаются по всей поверхности ТРГ и образуют достаточно крупные агломераты (рис 70 д, е). На спектрах EDX полученных образцов ТРГ видны пики, относящиеся к атомам Fe и Co (рис 70 д).

Введение ферритной фазы придает материалу магнитные свойства. На рис. 72 а приведено изображение ТРГ, содержащего  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , притянутого к Nd-Fe-B магниту. Зависимость намагниченности образца от напряженности магнитного поля была получена на магнитометре типа весов Фарадея (рис. 72 б). Образец ТРГ, содержащий  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , обладал намагниченностью насыщения 42 эме/г. Данные значения заметно превышают намагниченность насыщения образца ТРГ, содержащего смесь  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (5 эме/г).

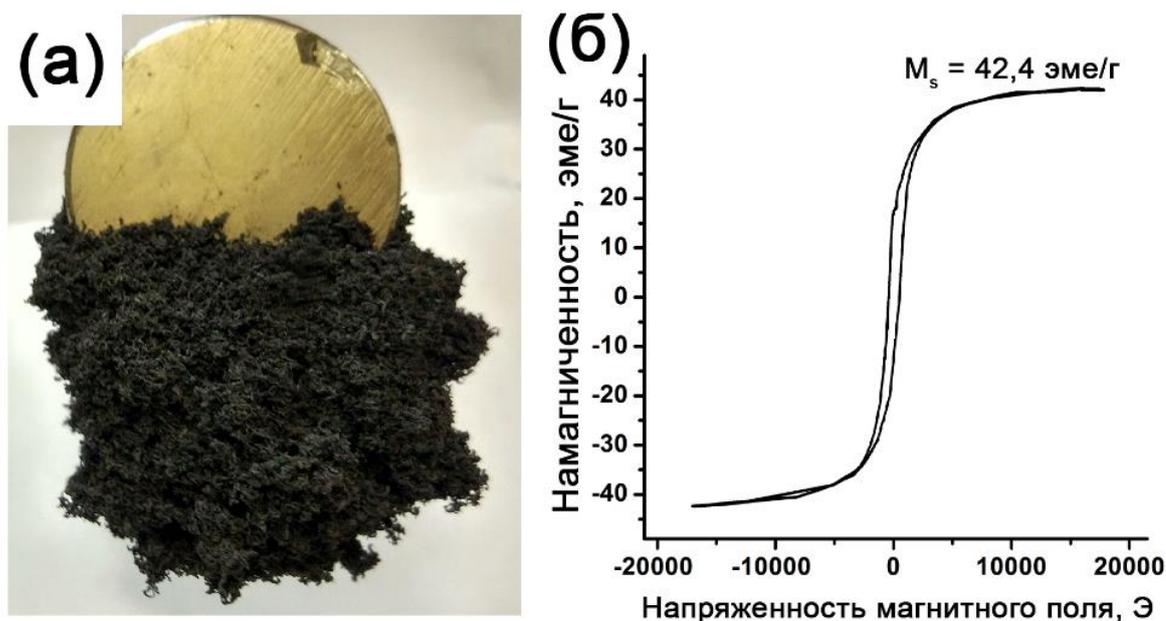
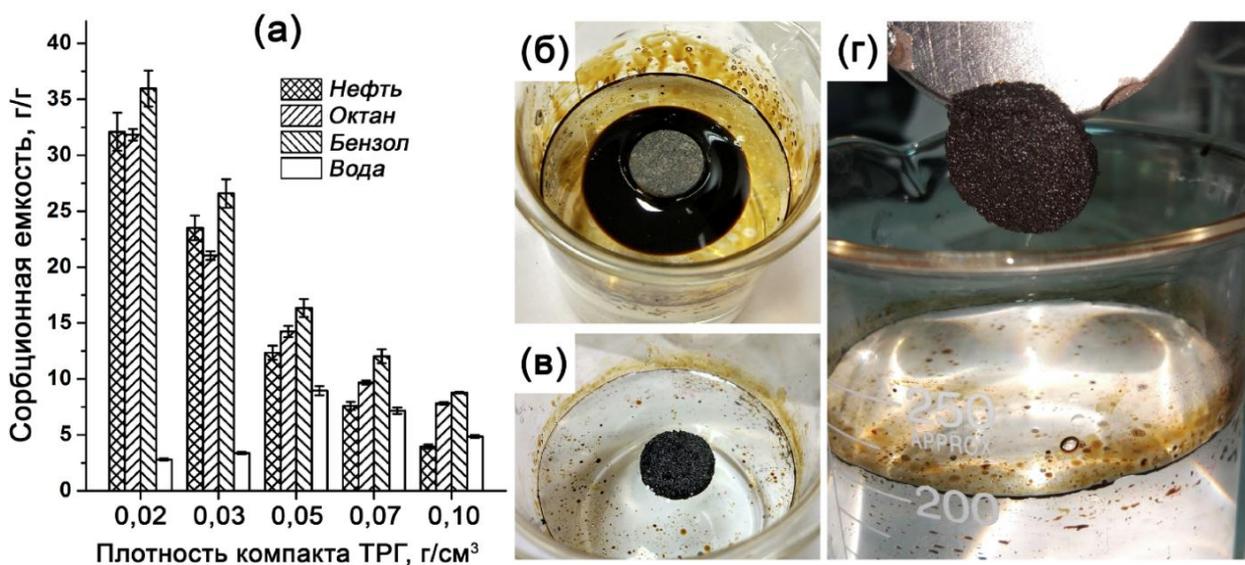


Рис. 72. Изображение СЭМ (а) ТРГ, содержащего  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ; изображение ТРГ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , притянутого к Nd-Fe-B магниту (б) и кривая магнитного гистерезиса ТРГ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

С одной стороны, низкая насыпная плотность обеспечивает ТРГ/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  высокую сорбционную способность по отношению к жидким углеводородам, в то же время, легкость и хрупкость ТРГ усложняет его сбор и транспортировку в реальных условиях эксплуатации. Еще одним недостатком является относительно высокое водопоглощение ТРГ. Механически прочные компакты различной

плотности из ТРГ намного удобнее использовать в качестве сорбентов жидких углеводородов.

Увеличение плотности компакта ТРГ/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приводит к уменьшению его сорбционной емкости (**рис. 73 а**). Оптимальной плотностью компакта, при которой достигается достаточная механическая прочность – 0,03 г/см<sup>3</sup>. 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. 73.** Зависимость сорбционной емкости от плотности компакта ТРГ/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (а). Сорбция нефти с поверхности воды компактом ТРГ/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $\rho = 0,03$  г/см<sup>3</sup>): начало сорбции (б), компакт с сорбированной нефтью (в) и сбор компакта с поверхности воды (г).

Была проведена селективная сорбция нефти образцом ТРГ/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с водной поверхности (**рис. 73**). Нефть была вылита в стеклянный стакан с водой. Компакт ТРГ ( $\rho = 0,03$  г/см<sup>3</sup>) был помещен в центр нефтяного пятна (**рис. 73 б**). Процесс сорбции занял не более одной минуты (**рис. 73 в**), затем компакт с сорбированной нефтью был удален с помощью постоянного Nd-Fe-B магнита (**рис. 73 г**).

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.

## IV. 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  $c$  ( $L_c$ ), 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/( $m^2 \cdot c \cdot Pa$ ): 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 литературы

1. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2006. V. 67. P. 1202-1204.
2. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G. Improvement of the oxidation stability and the mechanical properties of flexible graphite foil by boron oxide impregnation. // *New Carbon Mater.* 2012. V. 27. P. 12-18.
3. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
4. Inagaki M., Kang F. *Materials Science and Engineering of Carbon: Fundamentals*. UK: Butterworth-Heinemann, 2014. 525 p.
5. Bragg W.H., Bragg W.L. The Structure of the Diamond. // *Nature*. 1913. V. 91. P. 557.
6. Calzaferri G., Rytz R. The Band Structure of Diamond. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 11122-11124.
7. Dunk P.W., Kaiser N.K., Hendrickson C.L., Quinn J.P., Ewels C.P., Nakanishi Y., Sasaki Y., Shinohara H., Marshall A.G., Kroto H.W. Closed network growth of fullerenes. // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 855-859.
8. Kim J., Park C., Song I., Lee M., Kim H., Choi H.C., Unique Crystallization of Fullerenes: Fullerene Flowers. // *Sci. Rep.* 2016 V. 6. № 32205. P. 1-8.
9. Miyaura K., Miyata Y., Thendie B., Yanagi K., Kitaura R., Yamamoto Y., Arai S., Kataura H., Shinohara H. Extended-conjugation  $\pi$ -electron systems in carbon nanotubes. // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. №. 8098. P. 1-6.
10. Vedhanarayanan B., Praveen V.K., Das G., Ajayaghosh A. Hybrid materials of 1D and 2D carbon allotropes and synthetic  $\pi$ -systems. // *NPG Asia Mater.* 2018. V. 10. P. 107-126.
11. Chalifoux W.A., Tykwinski R.R. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. // *Nat. Chem.* 2010. V. 2. P. 967-971.
12. Khanna R., Ikram-Ul-Haq M., Rawal A., Rajarao R., Sahajwalla V., Cayumil R., Mukherjee P.S. Formation of carbyne-like materials during low temperature pyrolysis

- of lignocellulosic biomass: A natural resource of linear sp carbons. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. №. 16832. P. 1-8.
13. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения, М.: Мир, 1960. 256 с.
  14. Howe J.Y., Rawn C.J., Jones L.E., Ow H. Improved crystallographic data for graphite. // *Powder Diffr.* 2003. V. 18. P. 150-154.
  15. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 14095-14107.
  16. Inagaki M., Kang F. *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization* UK: Butterworth-Heinemann, 2016. 318 p.
  17. Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Raman spectroscopy in graphene. // *Phys. Rep.* 2009. V. 473. P. 51-87.
  18. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 64. P. 1-13.
  19. Piazza F., Gough K., Monthieux M., Monthieux M., Puech P., Gerber I., Wiens R., Paredes G, Ozoria C. Low temperature, pressureless sp<sup>2</sup> to sp<sup>3</sup> transformation of ultrathin, crystalline carbon films. // *Carbon.* 2019.V. 145. P. 10-22.
  20. Urbonaite S., Wachtmeister S., Mirguet C., Coronel E., Zou W.Y., Csillag S., Svensson G. EELS studies of carbide derived carbons. // *Carbon.* 2007. V. 45. P. 2047-2053.
  21. Urbonaite S., Hälldahl L., Svensson G. Raman spectroscopy studies of carbide derived carbons. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 1942-1947.
  22. Hoekstra J., Beale A.M., Soulimani F., Versluijs-Helder M., Geus J.W., Jennekens L.W. Shell decoration of hydrothermally obtained colloidal carbon spheres with base metal nanoparticles. // *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 6593-6601.
  23. Ziari H., Habibnejad Korayem A., Hajiloo M., Nakhaei M., Razmjou A., Divandari H. Evaluating the effect of amorphous carbon powder on moisture susceptibility and mechanical resistance of asphalt mixtures. // *Constr. Build. Mater.* 2017. V. 152. P. 182-191.
  24. Binder C., Bendo T., Hammes G., Neves G.O., Binder R., De Mello J.D.B., Klein A.N. Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules. // *Carbon.* 2017. V. 124. P. 685-692.

25. Cançado L.G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y.A., Mizusaki H., Speziali N.L., Jorio A., Pimenta M.A. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 272-275.
26. Mitchell C.J. *Industrial Minerals Laboratory Manual: Flake Graphite*. UK: British Geological Survey, 1992. 35 p.
27. Badenhorst H. Microstructure of natural graphite flakes revealed by oxidation: Limitations of XRD and Raman techniques for crystallinity estimates. // *Carbon*. 2014. V. 66. P. 674-690.
28. Zaghbi K., Nadeau G., Kinoshita K. Effect of Graphite Particle Size on Irreversible Capacity Loss. // *J. Electrochem. Soc.* 2000 V. 147. P. 2110-2115.
29. Zaghbi K., Song X., Kinoshita K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite: Isothermal kinetic studies. // *Thermochim. Acta*. 2001. V. 371. P. 57-64.
30. Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraishi M., Inagaki M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 701-714.
31. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. // *Solid State Commun.* 2007. 143. P. 47-57.
32. Vogel F.L. *Intercalation Compounds of Graphite*. In: *Molecular Metals*. USA: Springer, 1979. P. 261-279.
33. Hérold C., Hérold A., Lagrange P. New synthesis routes for donor-type graphite intercalation compounds. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1996. V. 57. P. 655-662.
34. Doyen-Lang S., Charlier A., Lang L., Charlier M.F. Theoretical study of charge transfer in graphite intercalation compounds. // *Synth. Met.* 1993. V. 58. P. 95-107.
35. Stumpp E. Chemistry of graphite intercalation compounds of the acceptor type. // *Phys. B+C*. 1981. V. 105. P. 9-16.
36. Skowroński J.M. Distribution of intercalates in CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-graphite and CrO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>-graphite bi-intercalation compounds. // *Synth. Met.* 1998. V. 95. P. 135-142.
37. Forsman W.C., Dziemianowicz T., Leong K., Carl D. Graphite intercalation chemistry: An interpretive review. // *Synth. Met.* 1983. V. 5. P. 77-100.
38. Chung D.D.L., Review Graphite. // *J. Mater. Sci.* 2002. V. 37. P. 1475-1489.

39. Palin D.E., Wadsworth K.D. Structure of Carbon Monofluoride. // *Nature*. 1948. V. 162. P. 925-926.
40. Artyukhov V.I., Chernozatonskii L.A. Structure and Layer Interaction in Carbon Monofluoride and Graphane: A Comparative Computational Study. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 5389-5396.
41. De Silva K.K.H., Huang H.H., Joshi R.K., Yoshimura M. Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. // *Carbon*. 2017. V. 119. P. 190-199.
42. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. // *Adv. Phys.* 2002. V. 51. P. 1-186.
43. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. Acceptor-type graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them. // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. P. 1749-1767.
44. Axdal S.H.A., Chung D.D.L. A theory for the kinetics of intercalation of graphite. // *Carbon*. 1987. V. 25. P. 377-389.
45. Savoskin M.V., Yaroshenko A.P., Whyman G.E., Mestechkin M.M., Mysyk R.D., Mochalin V.N. Theoretical study of stability of graphite intercalation compounds with Brønsted acids. // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 2757-2760.
46. Sorokina N.E., Mudretsova S.N., Maiorova A.F., Avdeev V.V., Maksimova N.V., Thermal Properties of Graphite Intercalation Compounds with HNO<sub>3</sub>. // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. P. 153-156.
47. Forsman W.C., Vogel F.L., Carl D.E., Hoffman J. Chemistry of graphite intercalation by nitric acid. // *Carbon*. 1978. V. 16. P. 269-271.
48. Forsman W.C., Carl D.E., Vogel F.L. Mobility of spacer molecules in graphite nitrate. // *Mater. Sci. Eng.* 1981. V. 47. P. 187-191.
49. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E. Spontaneous and Electrochemical Intercalation of HNO<sub>3</sub> into Graphite. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 340. P. 137-142.
50. Sorokina N.E., Khaskov M.A., Avdeev V.V., Nikol'skaya I.V. Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of KMnO<sub>4</sub>. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2005. V. 75. P. 162-168.

51. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogi V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. №. 167. P. 1-8.
52. Avdeev V.V., Monyakina, L.A., Nikol'skaya I.V., Sorokina N.E., Semenenko K.N., Finaenov A.I. Chemical synthesis of graphite hydrogenosulfate: Calorimetry and potentiometry studies. // *Carbon.* 1992. V. 30. P. 825-827.
53. Avdeev V.V., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V., Sorokina N.E., Semenenko K.N. The choice of oxidizers for graphite hydrogenosulfate chemical synthesis. // *Carbon.* 1992. V. 30. P. 819-823.
54. Inagaki M., Iwashita N. Criteria for the intercalation of sulfuric acid. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. V. 244. P. 89-94.
55. Kovtyukhova N.I., Wang Y., Berkdemir A., Cruz-Silva R., Terrones M., Crespi V.H., Mallouk T.E. Non-oxidative intercalation and exfoliation of graphite by Brønsted acids. // *Nat. Chem.* 2014. V. 6. P. 957-963.
56. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Finaenov A.I. Electrochemical study of the graphite-HNO<sub>3</sub> system. // *Inorg. Mater.* 2000. V. 36. P. 214-218.
57. Kang F., Zheng Y., Wang H., Nishi Y. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 1575-1581.
58. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Anodic Oxidation of Graphite in 10 to 98% HNO<sub>3</sub>. // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. P. 360-365.
59. Sorokina N.E., Monyakina L.A., Maksimova N.V., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V. Potentials of graphite nitrate formation during spontaneous and electrochemical graphite intercalation. // *Inorg. Mater.* 2002. V. 38. P. 482-489.
60. Leshin V.S., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Electrochemical synthesis and thermal properties of graphite bisulfate. // *Inorg. Mater.* 2004. V. 40. P. 649-655.
61. Leshin V.S., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Electrochemical Synthesis of Co-intercalation Compounds in the Graphite-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> System. // *Russ. J. Electrochem.* 2005. V. 41. P. 572-575.
62. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A., Vlasov I.I., Zhang L., Verbeeck J., Avdeev V.V., Van Tendeloo G. Graphite structural transformations during intercalation by HNO<sub>3</sub> and exfoliation. // *Carbon.* 2010. V. 48. P. 1862-1865.

63. Oh W.C., Bae N.K., Choi Y.J., Ko Y.S. Structural stability and electron energy state of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-graphite deintercalation compounds. // Carbon. 1995. V. 33. P. 323-327.
64. Zhang X., Lerner M.M., Gotoh H., Kawaguchi M. Air stability and surface passivation of acceptor-type graphite intercalation compounds. // Carbon. 2000. V. 38. P. 1775-1783.
65. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Zatonskih P.V., Komarov A.D., Lutfullin M.A., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Thermal decomposition of graphite nitrate. // Carbon. 2013. V. 59. P. 337-343.
66. Dimiev A.M., Ceriotti G., Behabtu N., Zakhidov D., Pasquali M., Saito R., Tour J.M. Direct real-time monitoring of stage transitions in graphite intercalation compounds. // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 2773-2780.
67. Dimiev A.M., Bachilo S.M., Saito R., Tour J.M. Reversible Formation of Ammonium Persulfate/Sulfuric Acid Graphite Intercalation Compounds and Their Peculiar Raman Spectra. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 7842-7849.
68. Besenhard J., Minderer P., Bindl M. Hydrolysis of perchloric acid and sulfuric acid graphite intercalation compounds. // Synth. Met. 1989. V. 34. P. 133-138.
69. Focke W.W., Badenhorst H., Mhike W., Kruger H.J., Lombaard D. Characterization of commercial expandable graphite fire retardants. // Thermochim. Acta. 2014. V. 584. P. 8-16.
70. Ying Z., Lin X., Qi Y., Luo J. Preparation and characterization of low-temperature expandable graphite. // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. P. 2677-2686.
71. Chung D.D.L. A review of exfoliated graphite. // J. Mater. Sci. 2015. V. 51. P. 554-568.
72. Anderson S.H., Chung D.D.L. Exfoliation of intercalated graphite. // Carbon. 1984. V. 22. P. 253-263.
73. Xiao L., Chung D.D.L. Mechanical energy dissipation modeling of exfoliated graphite based on interfacial friction theory. // Carbon. 2016. V. 108. P. 291-302.
74. Chen P.H., Chung D.D.L. Viscoelastic behavior of the cell wall of exfoliated graphite. // Carbon. 2013. V. 61. P. 305-312.
75. Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. P. 93-179.

76. Yoshida A., Hishiyama Y., Inagaki M. Exfoliated graphite from various intercalation compounds. // Carbon. 1991. V. 29. P. 1227-1231.
77. Focke W.W., Badenhorst H., Ramjee S., Kruger H.J., Van Schalkwyk R., Rand B. Graphite foam from pitch and expandable graphite. // Carbon. 2014. V. 73. P. 41-50.
78. Van Heerden X., Badenhorst H., The influence of three different intercalation techniques on the microstructure of exfoliated graphite. // Carbon. 2015. V. 88. P. 173-184.
79. Shornikova O.N., Kogan E.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V., The specific surface area and porous structure of graphite materials. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 1022-1025.
80. Celzard A., Schneider S., Marêché J.F. Densification of expanded graphite. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2185-2191.
81. Celzard A., Marêché J.F., Furdin G., Puricelli S., Electrical conductivity of anisotropic expanded graphite-based monoliths. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 3094-3101.
82. Afanasov I.M., Savchenko D.V., Ionov S.G., Rusakov D.A., Seleznev A.N., Avdeev V.V. Thermal conductivity and mechanical properties of expanded graphite. // Inorg. Mater. 2009. V. 45. P. 486-490.
83. Celzard A., Marêché J.F., Furdin G. Surface area of compressed expanded graphite. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2713-2718.
84. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report ). // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051-1069.
85. Toyoda M., Nishi Y., Iwashita N., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils using exfoliated graphite Part IV: Discussion of high oil sorption of exfoliated graphite. // Desalination. 2002. V. 151. P. 139-144.
86. Biloe S., Mauran S. Gas flow through highly porous graphite matrices. // Carbon. 2003. V. 41. P. 525-537.
87. Кнунянц И.Л. Краткая химическая энциклопедия. Том 5. М.: Советская Энциклопедия, 1967. 590 с.

88. Sorokina N.E., Savchenko D.V., Ionov S.G., Tikhomirov A.S., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V. Low-density carbon material modified with pyrolytic carbon. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2010. V. 71. P. 499-502.
89. Tikhomirov A.S., Sorokina N.E., Shornikova O.N., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Avdeev V.V. The chemical vapor infiltration of exfoliated graphite to produce carbon / carbon composites. // *Carbon*. 2011. V. 49. P. 147-153.
90. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Kuznetsov N.G., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Fire Protection Performance of Oxidized Graphite Modified with Boric Acid. // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 258-262.
91. Wu X., Radovic L.R. Inhibition of catalytic oxidation of carbon / carbon composites by phosphorus. // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 141-151.
92. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Avdeev V.V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Matveev A.T. Expanded graphite as a support for Ni/carbon composites. // *Carbon*. 2009. V. 47. P. 513-518.
93. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases. // *Carbon*. 2014. V. 66. P. 417-425.
94. Lutfullin M., Shornikova O., Dunaev A., Filimonov D., Schur A., Saidaminov M., Sorokina N., Avdeev V. The peculiarities of reduction of iron (III) oxides deposited on expanded graphite. // *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. P. 252-259.
95. Inagaki M., Konno H., Toyoda M., Moriya K. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part II: Recovery of heavy oil and recycling of exfoliated graphite. // *Desalination*. 2000. V. 128. P. 213-218.
96. Nishi Y., Iwashita N., Sawada Y., Inagaki M. Sorption kinetics of heavy oil into porous carbons. // *Water Res.* 2002. V. 36. P. 5029-5036.
97. Zheng Y., Wang H., Kang F., Wang L., Inagaki M. Sorption capacity of exfoliated graphite for oils-sorption in and among worm-like particles. // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 2603-2607.
98. Toyoda M., Moriya K., Aizawa J., Konno H., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oils by using exfoliated graphite Part I: Maximum sorption capacity. // *Desalination*. 2000. V. 128. P. 205-211.

99. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Interaction of FeCl<sub>3</sub>-intercalated graphite with intercalants of different strengths. // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. P. 29-34.
100. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Pokholok K.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Preparation and properties of exfoliated graphite modified with iron compounds. // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 1175-1182.
101. Takeuchi K., Fujishige M., Kitazawa H., Akuzawa N., Medina J.O., Morelos-Gomez A., Cruz-Silva R., Araki T., Hayashi T., Terrones M., Endo M. Oil sorption by exfoliated graphite from dilute oil-water emulsion for practical applications in produced water treatments. // *J. Water Process Eng.* 2015. V. 8. P. 91-98.
102. Wang G., Sun Q., Zhang Y., Fan J., Ma L. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution. // *Desalination.* 2010. V. 263. P. 183-188.
103. Shornikova O.N., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Preparation and Properties of Exfoliated Graphite Doped with Nickel and Cobalt Oxides. // *Inorg. Mater.* 2007. V. 43. P. 938-944.
104. Karzov I.M., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Preparation of carbon materials doped with metal compounds. // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. P. 374-379.
105. Gordon A.L., Brown D.S. *Gaskets: A Symposium.* USA: ASTM International, 1977. 42 p.
106. Baker R.W. *Membrane Technology and Applications.* USA: Wiley, 2004. 538 p.
107. Dev B., Samudrala O., Wang J. Characterization of leak rates in thermoplastic barrier valve seals under high static and cyclic pressure loads. // *J. Pet. Sci. Eng.* 2016. V. 145. P. 279-289.
108. Childs P. Non-Metallic Asbestos-Free Gaskets. // *Proc. Inst. Mech. Eng. Part A Power Process Eng.* 1988. V. 202. P. 63-68.
109. Lefrançois M. Metal-to-metal seals: the innovative route in static sealing. // *Seal. Technol.* 2004. V. 2004. № 4. P. 10-13.
110. Aibada N., Manickam R., Gupta K.K., Raichurkar P. Review on Various Gaskets Based on the Materials , their Characteristics and Applications. // *Int. J. Text. Eng. Process.* 2017. V. 3. P. 12-18.

111. Lewis P.R., Gagg C. Polymeric seals. In: Forensic Polymer Engineering. UK: Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 272-309.
112. Liu Q., Wang Z., Lou Y., Suo Z. Elastic leak of a seal. // *Extrem. Mech. Lett.* 2014. V. 1. P. 54-61.
113. Akhtar M., Qamar S.Z., Pervez T., Al-Jahwari F.K., Performance evaluation of swelling elastomer seals. // *J. Pet. Sci. Eng.* 2018. V. 165. P. 127-135.
114. Perova M.S., Antipov K.A., Galimzyanova R.Y., Khakimullin Y.N. Sealing compositions based on butyl rubber modified by reactive oligomers. // *Polym. Sci. Ser. D.* 2012. V. 5. P. 26-29.
115. Nakamura T., Chaikumpollert O., Yamamoto Y., Ohtake Y., Kawahara S. Degradation of EPDM seal used for water supplying system. // *Polym. Degrad. Stab.* 2011. V. 96. P. 1236-1241.
116. Lou W., Zhang W., Wang H., Jin T., Liu X. Influence of hydraulic oil on degradation behavior of nitrile rubber O-rings at elevated temperature. // *Eng. Fail. Anal.* 2018. V. 92. P. 1-11.
117. Wu J., Niu K., Su B., Wang Y. Effect of combined UV thermal and hydrolytic aging on micro-contact properties of silicone elastomer. // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 151. P. 126-135.
118. Zhang Y., Liu Q., Zhang S., Zhang Y., Cheng H. Gas barrier properties and mechanism of kaolin/styrene-butadiene rubber nanocomposites. // *Appl. Clay Sci.* 2015. V. 111. P. 37-43.
119. Wang S., Legare J.M. Perfluoroelastomer and fluoroelastomer seals for semiconductor wafer processing equipment. // *J. Fluor. Chem.* 2003. V. 122. P. 113-119.
120. Celina M., Wise J., Ottesen D.K., Gillen K.T., Clough R.L. Correlation of chemical and mechanical property changes during oxidative degradation of neoprene. // *Polym. Degrad. Stab.* 2000. V. 68. P. 171-184.
121. Abbott P.J., Chow J.H. Anomalous Behavior of Teflon-based Helium Permeation Leak Standards. // *NCSLI Meas.* 2007. V. 2. P. 24-32.
122. Knight G.J., Wright W.W. Thermal stability of some heat-resistant elastomers. // *Br. Polym. J.* 1989. V. 21. P. 199-204.

123. Ślusarski L. Thermal stability of elastomers. // J. Therm. Anal. 1984. V. 29. P. 905-912.
124. Pérez-Ràfols F., Larsson R., Almqvist A. Modelling of leakage on metal-to-metal seals. // Tribol. Int. 2016. V. 94. P. 421-427.
125. Stagon S.P., Huang H. Airtight metallic sealing at room temperature under small mechanical pressure. // Sci. Rep. 2013. V. 3. №. 3066. P. 1-4.
126. Brown W., Derenne M., Bouzid A.-H., Determination of the mechanical and thermal properties of selected gasket types. // ASME/PVP Conf. 2011. V. 416. P. 35-43.
127. Arora P., Sen Gupta A. Note: Reliable and reusable ultrahigh vacuum optical viewports. // Rev. Sci. Instrum. 2012. V. 83. P. 1-3.
128. Duquette J., Petric A. Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack. // J. Power Sources. 2004. V. 137. P. 71-75.
129. Peñalva I., Alberro G., Legarda F., Ortiz C.J., Vila R. Influence of the C content on the permeation of hydrogen in Fe alloys with low contents of C. // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 306-310.
130. Fast D., Experiments on the permeation of gases through metal walls. // Philips Tech. Rev. 1942. V. 7. P. 74-82.
131. Geoffroy S., Prat M. On the Leak Through a Spiral-Groove Metallic Static Ring Gasket. // J. Fluids Eng. 2004. V. 126. P. 48-54.
132. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. М.: Мир, 1999. 513 с.
133. Kluiters S.C.A. Status review on membrane systems for hydrogen separation: Intermediate report. Netherlands: ECN, 2004. 29 p.
134. Li H., Haas-Santo K., Schygulla U., Dittmeyer R., Inorganic microporous membranes for H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> separation-Review of experimental and modeling progress. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 127. P. 401-417.
135. Favre E. Polymeric Membranes for Gas Separation. In: Comprehensive Membrane Science and Engineering. Netherlands: Elsevier, 2010: P. 155-212.
136. Shao L., Low B.T., Chung T.S., Greenberg A.R. Polymeric membranes for the hydrogen economy: Contemporary approaches and prospects for the future. // J. Memb. Sci. 2009. V. 327. P. 18-31.

137. Robeson L. Polymer membranes for gas separation. // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1999. V. 4. P. 549-552.
138. Abate S., Genovese C., Perathoner S., Centi G. Pd-Ag thin film membrane for H<sub>2</sub> separation. Part 2. Carbon and oxygen diffusion in the presence of CO/CO<sub>2</sub> in the feed and effect on the H<sub>2</sub> permeability. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. P. 5400-5409.
139. Al-Mufachi N.A., Rees N.V. Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: A review of palladium-based dense metal membranes. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 47. P. 540-551.
140. Steward S.A. Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials: Technical report. USA: Lawrence Livermore National Lab., 1983. 28 p.
141. Grine L., Bouzid A., Analytical and Experimental Studies of Liquid and Gas Leaks through Micro and Nano-Porous Gaskets. // *Mater. Sci. Appl.* 2013. V. 4. P. 32-42.
142. Ismail A.F., David L.I.B. A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. // *J. Memb. Sci.* 2001. V. 193. P. 1-18.
143. Koresh J., Soffer A. Study of molecular sieve carbons. Part 1. - Pore structure, gradual pore opening and mechanism of molecular sieving. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1980. V. 76. P. 2457-2471.
144. Jones C.W., Koros W.J. Carbon molecular sieve gas separation membranes-I. Preparation and characterization based on polyimide precursors. // *Carbon.* 1994. V. 32. P. 1419-1425.
145. Lie J.A., Hägg M.B. Carbon membranes from cellulose and metal loaded cellulose. // *Carbon.* 2005. V. 43. P. 2600-2607.
146. Rungta M., Xu L., Koros W.J., Structure-performance characterization for carbon molecular sieve membranes using molecular scale gas probes. // *Carbon.* 2015. V. 85. P. 429-442.
147. Saufi S.M., Ismail A.F. Fabrication of carbon membranes for gas separation - A review. // *Carbon.* 2004. V. 42. P. 241-259.
148. Kyotani T. Control of pore structure in carbon. // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 269-286.
149. Llosa Tanco M., Pacheco Tanaka D. Recent Advances on Carbon Molecular Sieve Membranes (CMSMs) and Reactors. // *Processes.* 2016. V. 4. P. 1-29.

150. Rao M.B., Sircar S. Nanoporous carbon membrane for gas separation. // *Gas Sep. Purif.* 1993. V. 7. P. 279-284.
151. Fuertes A.B. Adsorption-selective carbon membrane for gas separation. // *J. Memb. Sci.* 2000. V. 177. P. 9-16.
152. Fuertes A.B. Preparation and characterization of adsorption-selective carbon membranes for gas separation. // *Adsorption.* 2001. V. 7. P. 117-129.
153. Gilron J., Soffer A. Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecular sieving character. // *J. Memb. Sci.* 2002. V. 209. P. 339-352.
154. Kenney B., Valdmanis M., Baker C., Pharoah J.G., Karan K. Computation of TPB length, surface area and pore size from numerical reconstruction of composite solid oxide fuel cell electrodes. // *J. Power Sources.* 2009. V. 189. P. 1051-1059.
155. Petukhov D.I., Eliseev A.A. Gas permeation through nanoporous membranes in the transitional flow region. // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. P. 1-11.
156. Damle A.S., Gangwal S.K., Venkataraman V.K. Carbon membranes for gas separation: Developmental studies. // *Gas Sep. Purif.* 1994. V. 8. P. 137-147.
157. Morita K., Ohtsuka K., Hasebe Y. Dynamic measurements of depth profiles of hydrogen implanted into graphite at elevated temperatures. // *J. Nucl. Mater.* 1989. V. 162-164. P. 990-996.
158. Denisov E.A., Kompaniets T.N., Kurdyumov A.A., Mazayev S.N., Prokofiev Y.G. Comparison of hydrogen inventory and transport in beryllium and graphite materials. // *J. Nucl. Mater.* 1994. V. 212-215. P. 1448-1451.
159. Kiyoshi T., Namba T., Yamawaki M. Hydrogen permeation through graphite. // *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 155-157. P. 230-233.
160. Gabis I.E., Transport of hydrogen in films of graphite, amorphous silicon, and nickel oxide. // *Semiconductors.* 1997. V. 31. P. 110-114.
161. Atsumi H., Tauchi K. Hydrogen absorption and transport in graphite materials. // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 357. P. 705-709.
162. Ash R., Barrer R.M., Lawson R.T. Transport of single gases and of binary gas mixtures in a microporous carbon membrane. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* 1973. V. 69. P. 2166-2178.
163. Schulz A., Steinbach F., Caro J. Pressed graphite crystals as gas separation membrane for steam reforming of ethanol. // *J. Memb. Sci.* 2014. V. 469. P. 284-291.

164. Wollbrink A., Volgmann K., Koch J., Kanthasamy K., Tegenkamp C., Li Y., Richter H., Kämnitz S., Steinbach F., Feldhoff A., Caro J. Amorphous, turbostratic and crystalline carbon membranes with hydrogen selectivity. // *Carbon*. 2016. V. 106. P. 93-105.
165. Fishlock S.J., Pu S.H., Bhattacharya G., Han Y., McLaughlin J., McBride J.W., Chong H.M.H., O'Shea S.J. Micromachined nanocrystalline graphite membranes for gas separation. // *Carbon*. 2018. V. 138. P. 125-133.
166. Mauran S., Rigaud L., Coudeville O. Application of the carman-kotenzky correlation to a high-porosity and anisotropic consolidated medium: The compressed expanded natural graphite. // *Transp. Porous Media*. 2001. V. 43. P. 355-376.
167. Celzard A., Marêché J. Permeability and formation factor in compressed expanded graphite. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2001. V. 13. P. 4387-4403.
168. Celzard A., Marêché J.F., Perrin A. Transport in porous graphite: Gas permeation and ion diffusion experiments. // *Fuel Process. Technol.* 2002. V. 77-78. P. 467-473.
169. Сырцова Д.А., Шорникова О.Н., Дмитриев Д.В., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тепляков В.В. Особенности транспорта газов в фольге на основе интеркалированных соединений графита. // *Мембраны*. 2009. Т. 43. С. 23-32.
170. Efimova E.A., Syrtsova D.A., Teplyakov V.V. Gas permeability through graphite foil: The influence of physical density, membrane orientation and temperature. // *Sep. Purif. Technol.* 2017. V. 179. P. 467-474.
171. Syrtsova D.A., Efimova E.A., Teplyakov V.V., Ionov S.G., Roizard D., Permeability of foil based on exfoliated graphite to C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkanes. // *Pet. Chem.* 2013. V. 53. P. 612-618.
172. Zak A.K., Majid W.H.A., Abrishami M.E., Youse R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. // *Solid State Sci.* 2011. V. 13. P. 251-256.
173. Mathiesen T., Bang H. Accelerated crevice corrosion testing of 6Mo stainless steel flanges with different gasket materials in seawater. // *EUROCORR 2011 Conf. Stock.* 2011. P. 1-12.
174. Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron (III) Oxides from Thermal Processes- Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mossbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. P. 969-982.

175. Kundu T.K., Mukherjee M., Chakravorty D. Growth of nano- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a titania matrix by the sol-gel route. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1759-1763.
176. Lyubutin I.S., Gervits N.E., Starchikov S.S., Lin C.-R., Tseng Y.-T., Shih K.-Y., Wang C.-C., Chen I.-H., Ogarkova Y.L., Korotkov N.Y. Magnetic and Mössbauer spectroscopy studies of hollow microcapsules made of silica-coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. P. 1-11.