



**Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова**

Научно-образовательный центр по нанотехнологиям

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

**Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, А.С. Тихомиров,
М.А. Лутфуллин, М.И. Саидаминов**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ
НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ГРАФИТА**

*Учебное пособие для студентов по специальности
«Композиционные наноматериалы»*

МОСКВА 2010

Редакционный совет:

проф. В.В. Авдеев

проф. А.Ю. Алентьев

проф. Б.И.Лазорjak

доц. О.Н.Шорникова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области промышленного производства прекурсоров на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих

СОДЕРЖАНИЕ

I. ВВЕДЕНИЕ	3
II Научные основы получения интеркалированного графита, пенографита и композитов на его основе	5
2.1. Интеркалированный графит – основа наноструктурированного пенографита	7
2.2. Разработка комплексного подхода управляемого интеркалирования	13
2.3. Характерные реакции интеркалированных соединений графита: обмен, гидролиз, термолиз	16
III. Пенографит – наноструктурированная матрица композитов	23
IV. Спектр технологий	27
V. Спектр материалов	32
5.1. Пенографит – основа уплотнительных композитов	34
5.2. Интеркалированный графит – компонент огнезащитных покрытий	35
5.3. Пенографит – эффективный сорбент	36
5.4. Перспективные направления развития композитов на основе пенографита	41
5.5. Графлекс - пример углеродных нанокомпозитов	45
VI. ЛИТЕРАТУРА, ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПОСОБИЯ	47
VII КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	49

I. ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития науки и техники обеспечивает широкие возможности для получения новых материалов, к которым относятся различные типы композитов. Композиционный материал состоит из двух или более компонентов среди которых можно выделить армирующие элементы, обеспечивающие необходимые механические характеристики материала, и матрицу (или связующее), обеспечивающую совместную работу армирующих элементов.

Механическое поведение композита определяется соотношением свойств армирующих элементов и матрицы, а также прочностью связи между ними. В результате совмещения армирующих элементов и матрицы образуется комплекс свойств композита, не только отражающий исходные характеристики его компонентов, но и включающий свойства, которыми изолированные компоненты не обладают.

Одним из материалов 20-21 века является пенографит или терморасширенный графит (exfoliated graphite). Получение наноструктурированного терморасширенного графита с рекордными показателями удельной поверхности (до $200 \text{ м}^2/\text{г}$), насыпной плотности ($0,7\text{-}0,8 \text{ кг/м}^3$) и степени расширения вдоль тригональной оси «с» графитовой матрицы (до 700-800 раз) связано с проведением термического удара интеркалированного графита. Материал характеризуется малой толщиной пачек графеновых слоев (20-70 нм) и большим количеством пор размером 2-5 нм.

Высокая степень расширения частиц и расщепления графеновых пачек способствует более прочному сцеплению при формовании материала и получению гибкого графитового материала с высокими показателями физико-механических свойств – прочностью на разрыв до 15 МПа и упругостью до 25%. Одним из продуктов является гибкая графитовая фольга, получаемая прокаткой без связующих продуктов термической деструкции гидролизированных интеркалированных соединений графита

акцепторного типа сильных протонных кислот. Гибкая графитовая фольга широко применяется в качестве уплотнительного материала, экранов от электромагнитного и теплового излучения, газодиффузионных слоев и биполярных пластин водородно-воздушных топливных элементов. Лазерной абляцией графитовой фольги с различной степенью дефектности углеродной матрицы возможно получение широкого набора наноуглеродных кластеров, причем при энергиях существенно более низких, чем в случае использования в качестве мишеней пиролитических графитов.

Своеобразная морфология и развитая удельная поверхность частиц обуславливают перспективность использования пенографита в качестве адсорбента органических соединений, для аккумуляции энергогазов (водород, метан), подложки высокоэффективных катализаторов и др.

Композиционные углерод-углеродные материалы находят свое применение в качестве защитных покрытий от тепловой энергии, радиоактивного излучения, химической эрозии. Применение такого рода материалов обеспечено во многом благодаря устойчивости к агрессивным средам, значительной термической устойчивости.

Использование терморасширенного графита в бинарной системе диэлектрик–проводник позволяет снизить порог перколяции более чем в 20 раз по сравнению с композитами на основе мелкодисперсного природного графита. Такие композиционные материалы интересны с точки зрения практических применений: электропроводящие полимеры и клеи, энергоаккумулирующие фазовые материалы и др. В журнале *Nature Nanotechnology* (june 2008) появилась статья, в которой сообщается о том, что добавление даже 0,1вес% нанопенографита (*newly exfoliated grapheme sheets*) приводит к существенному улучшению термической стабильности и механических свойств композиционных материалов.

Неослабевающий интерес к проблеме синтеза интеркалированных графитов определяется двумя основными прикладными аспектами:

1. возможностью получения пенографита, многообразие применений которого обусловлено способностью последнего спрессовываться без связующего в изделия любых форм, низкой насыпной плотностью, термостойкостью, химической инертностью, сорбционной способностью и т.д..
2. возможностью использования интеркалированных графитов в огнестойких композиционных материалах для тепловой защиты конструкций, а также в металлургии.

Основными этапами направленного получения многофункциональных материалов на основе нанослоистых неорганических матриц, к которым относится графит, являются интеркалирование матриц и их термодеструкция с образованием частиц толщиной в несколько десятков моноатомных слоев.

Таким образом, целью настоящего методического пособия является получение композиционных материалов различного назначения на основе наноструктурной матрицы (интеркалированного графита) или низкоплотного углеродного материала (пенографита).

II. Научные основы получения интеркалированного графита, пенографита и композитов на его основе

На схеме представлена цепочка превращений графита в пенографит (рис.1).

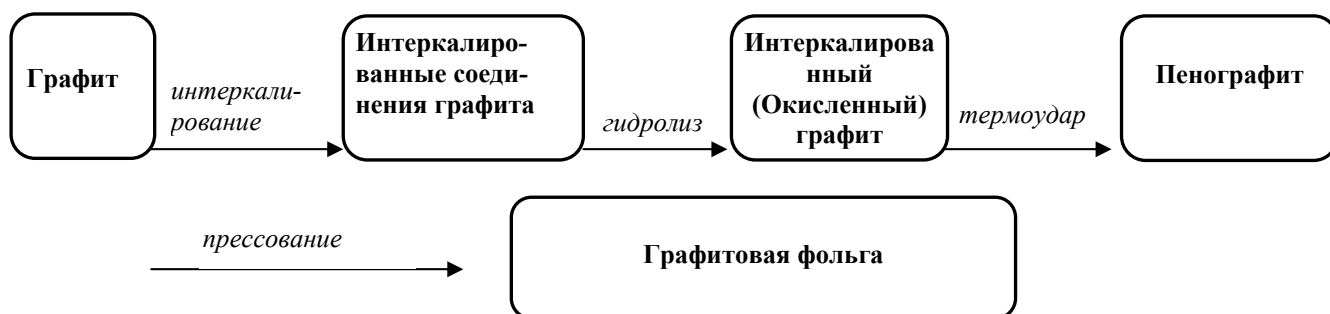


Рис.1. Основные стадии получения новых углеродных материалов: пенографита и графитовой фольги.

Пенографит, как и графит отличается слоистой структурой, где атомы углерода в ароматических графитовых слоях связаны ковалентными связями, между слоями – слабыми ван-дер-ваальсовыми силами (рис.2). Представленные преобразования графита в графитовую фольгу не затрагивают графитовый слой и не меняют природу связи вдоль графитового слоя, но изменяют упаковку и свойствам в перпендикулярном направлении.

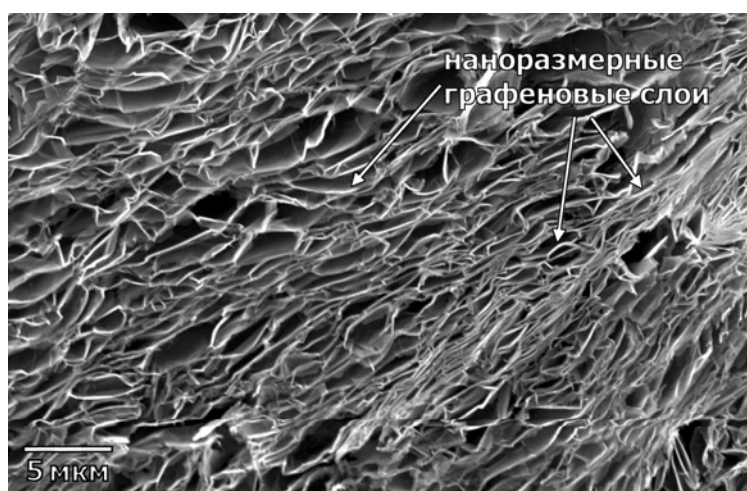


Рис.2. Морфология частиц пенографита

Определяющую роль в схеме играет окислительное модифицирование графита (интеркалирование и гидролиз), осуществляемое путем его обработки без разрушения графитовой матрицы, а также эффективность проведения термоудара [1-3].

Очевидно, что успешное решение прикладных задач невозможно без развития фундаментальных исследований. В связи с этим изучение закономерностей процессов образования и физико-химических свойств ИСГ, понимание взаимосвязи между условиями синтеза, составом, структурой и свойствами этих соединений является актуальной задачей.

Вследствие амфотерных свойств графитовой матрицы и частичного переноса заряда получены десятки интеркалированных соединений графита донорного и акцепторного типа. Широкая область фундаментальных и прикладных исследований принадлежит соединениям акцепторного типа с наиболее известными кислотами – серной и азотной, которые являются

модельными объектами для изучения химии и физики двумерного состояния и технологическим сырьем для получения углеродных материалов, в том числе пенографита и графитовой фольги. Синтез тройных интеркалированных соединений графита (ТИСГ), содержащих более двух интеркалатов, открывает возможность неограниченного варьирования свойств и структуры.

Термическая деструкция интеркалированных соединений приводит к расщеплению неорганической матрицы и позволяет получать частицы, состоящие из 10-20, а иногда и единичных моноатомных слоев, например, графенов. Следует отметить, что первый чисто двумерный углеродный кристалл был выделен с помощью техники микромеханического расслоения трехмерного кристалла графита только в 2004 году.

Получение графена вызвало большой ажиотаж, который только усиливается в связи с экспериментальным обнаружением уникальных свойств этой системы. Графен немедленно проявил себя в качестве реального кандидата на роль одного из основных материалов микроэлектроники в посткремниевую эпоху. Достаточно упомянуть первые реализованные прототипы будущих устройств на его основе: полевые транзисторы с баллистическим транспортом при комнатной температуре, газовые сенсоры с экстремальной чувствительностью, графеновый одноэлектронный транзистор, спиновый транзистор, жидкокристаллические дисплеи и солнечные батареи и др. Первооткрыватели графена признают, что предложенный ими метод микромеханического скалывания является малопродуктивным и неэффективным для получения больших количеств материала. Одним из перспективных является получение графена через интеркалированные соединения графита.

2.1. Интеркалированный графит –

основа наноструктурированного пенографита

Характерной особенностью слоистых кристаллов является сильная анизотропия свойств, в частности, резкое различие энергии связи атомов,

принадлежащих одному слою, и атомов различных слоев. Это обстоятельство обуславливает возможность различным атомам и молекулам внедряться внутрь кристалла, заполняя межслоевые пространства. Реакция интеркалирования характерна для многих слоистых соединений: графит, дихалькогениды переходных металлов, вермикулит, фосфаты металлов и др. При внедрении атомов или молекул в межплоскостное пространство расстояние между монослоями увеличивается в несколько раз по сравнению с исходной неорганической матрицей и образуется новая периодическая структура в направлении тригональной оси – ступень (номер ступени n равен количеству монослоев между ближайшими моноатомными или мономолекулярными слоями интеркалата (рис.3)).

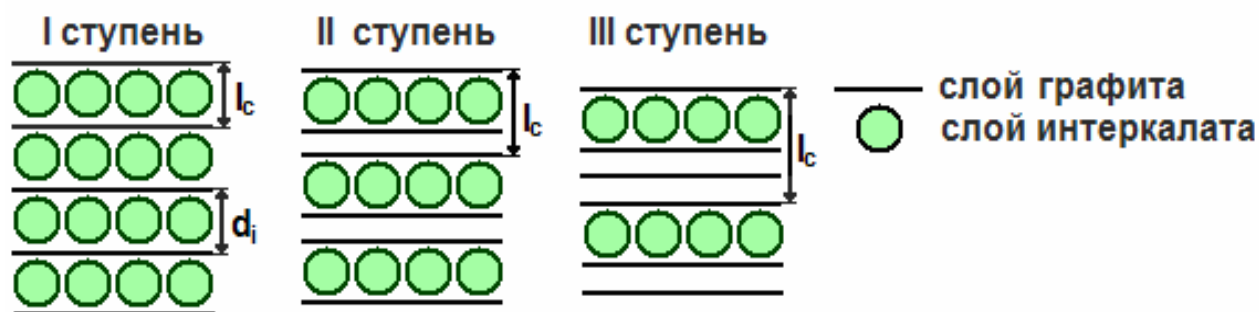


Рис.3. Классическое строение интеркалированных соединений графита.

Новая сверхрешетка характеризуется периодом идентичности, который варьируется в пределах 0,8-3 нм. Меняя период идентичности интеркалированных соединений можно управлять их составом и физико-химическими свойствами, что позволяет получать материалы с заданными характеристиками. Говоря языком супрамолекулярной химии, графит является гостеприимным «хозяином», и кроме моно-интеркалированных соединений графита, в которых находится один тип интеркалята в межплоскостном пространстве матрицы, возможно получение гетеро-интеркалированных (два разных интеркалята располагаются в разных межплоскостных пространствах) и ко-интеркалированных (два интеркалята располагаются в одном межслоевом пространстве).

Взаимодействие графита с одним реагентом (интеркалатом) приводит к образованию бинарного интеркалированного соединения графита (ИСГ).

Впервые синтез бинарного ИСГ акцепторного типа – бисульфата графита $C_{24}HSO_4^+ \cdot 2H_2SO_4$ – проведен в 1841 году обработкой графита в окислительном растворе на основе концентрированной H_2SO_4 с добавлением азотной кислоты [4]. На сегодняшний день получены ИСГ и с другими кислотами (HNO_3 , $HClO_4$, H_2SeO_4 и др.).

Наиболее известными методами синтеза ИСГ с кислотами являются жидкофазный, заключающийся в химической обработке графита в присутствии окислителя в растворе кислоты, и электрохимический. В последнем графит является анодом, а электролитом - раствор интеркалата.

Основные закономерности процесса образования ИСГ с кислотами рассмотрены в фундаментальных работах Рюдорфа и Гофмана [5]. Главными особенностями этого процесса являются ступенчатость и обязательное присутствие окислителя. Химическая модель образования ИСГ предполагает осуществление сопряженных реакций окисления и внедрения



В процессе окисления происходит перенос электронов с графитовых сеток, что приводит к снижению уровня Ферми графитовых энергетических зон и образованию макрокатиона C_p^+ (1). При достижении некоторого потенциала на графитовой сетке, определяемого как пороговый потенциал интеркалирования, начинается процесс внедрения анионов, сольватированных молекулами кислоты (2).

Природа окислителя влияет на глубину протекания реакции (степень окисления графитовой матрицы), так что состав ИСГ зависит от окислительной способности реагента $[Ox]$. Необходимо отметить, что некоторые концентрированные кислоты ($HClO_4$, HNO_3) имеют такую высокую окислительную способность, что дополнительного реагента не требуется. $HClO_4$ и HNO_3 являются и окислителями графитовой матрицы и

интералатами, что обеспечивает спонтанное внедрение указанных самовнедряющихся кислот в графитовую матрицу.

Большинство интеркалируемых кислот отличаются низкими окислительными потенциалами и не способны самостоятельно обеспечить отбор электронов с графитовой сетки. Поэтому возникает необходимость сопряжения реакций окисления и внедрения (наличие интеркалата (кислота) и окислителя [Ox]). Опубликованные к настоящему времени литературные данные по синтезу бинарных ИСГ с кислотами обобщены в табл.1. Фазовый состав конечных продуктов определяется силой и концентрацией кислоты, природой окислителя, временем и температурой обработки. Необходимо отметить, что интеркалирование кислот и образование ИСГ определенных ступеней ограничено потенциалом переокисления графитовой матрицы, поэтому с понижением концентрации кислоты происходит повышение номера наиболее насыщенной интеркалатом ступени ИСГ.

Известные к настоящему времени интеркалированные соединения и способы их получения позволяют сделать вывод, что образование ИСГ в концентрированных неорганических кислотах происходит тем легче, чем сильнее кислота. Сила кислот, выражаемая константой диссоциации кислоты pK_a , а в концентрированных растворах - функцией Гамета $-H_0$ [7], определяет возможность образования низших ступеней ИСГ и условия их синтеза. Чем выше степень диссоциации кислоты, тем ниже пороговая концентрация ее внедрения в графитовую матрицу и тем ниже минимальное значение потенциала образования ИСГ.

Для акцепторных ИСГ с кислотами Бренстеда суммарное уравнение реакции можно представить в следующем виде:



Перенос заряда на границе фаз графит/электролит происходит за счет переноса частиц ионов, как и в случае металлических электродов. Для потенциалов образования ИСГ можно записать следующее уравнение Нернста:

$$E_i = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{ИСГ}}}{(a_{\text{графит}})(a_{A-})(a_{\text{HA}})^m} \quad (4)$$

В данном процессе активности твердых фаз постоянны и уравнение преобразуется в более простое

$$E_i = E'_0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{A-})(a_{\text{HA}})^m \quad (5)$$

С учетом этого можно видеть, что с уменьшением концентрации аниона и молекулярной формы кислоты равновесный потенциал образования ИСГ должен повышаться.

Как видно из таблицы 1, органические кислоты в целом слабее, чем неорганические и для их внедрения необходимы более жесткие условия. Как правило, ИСГ с органическими кислотами получают путем электрохимического внедрения, причем бинарные ИСГ способны образовывать лишь трифторуксусная и муравьиная кислоты, которые являются наиболее сильными в ряду органических кислот. Использование карбоновых кислот в качестве интеркалата, очевидно, позволит организовать экологически «чистый» процесс получения интеркалированных соединений. В связи с этим привлекательность применения органических кислот не вызывает сомнений и способствует интенсивному поиску путей успешного внедрения данных кислот.

кислота	pK _α	-H ₀ ¹⁾	C _{HA} , %	n степени		состав	d _i , Å	
				Химическая обработка HA-[Ox] nC+xHA+(n/2)O→C _n ⁺ A ⁻ (HA) _(x-1) +(n/2)H ₂ O	Электрохимический синтез nC+xHA→C _n ⁺ A ⁻ (HA) _(x-1) +H ⁺ +e			
Бинарные ИСГ								
HClO ₄	-6.15	13.8	70-100	<i>I</i>	[Ox]=HClO ₄	<i>I</i>	C _{8n} HClO ₄	7.94
H ₂ SeO ₄	-3.0		70-100	<i>I</i>	[Ox]=K ₂ Cr ₂ O ₇	<i>I</i>	C _{8n} H ₂ SeO ₄	8.25
H ₂ SO ₄	-2.80	11.94	70-100	<i>I</i>	[Ox]=CrO ₃	<i>I</i>	C _{8n} H ₂ SO ₄	7.98
HNO ₃	-1.64	9.5	80-100	<i>II</i>	[Ox]=HNO ₃	<i>I</i>	C _{6n} HNO ₃	7.84
H ₄ P ₂ O ₇	1.0		100	<i>II</i>	[Ox]=CrO ₃			8.19
H ₃ PO ₄	2.12	5.2	100	<i>II</i>	[Ox]=CrO ₃			8.03
HCOOH	3.75	2.2	100			<i>III</i>		7.71
CH ₃ COOH	4.76	2.5	100					
Тройные ИСГ								
	Химическая обработка HA-[Ox] nC+xHA + yHB +(n/2)O→C _n ⁺ (HA) _(x-1) A ⁻ +(n/2)H ₂ O				Электрохимический синтез nC + xHA + yHB →C _n ⁺ (HA) _(x-1) A ⁻ +H ⁺ +e		состав	d _i , Å
H ₂ SO ₄ - HNO ₃	<i>I*</i>				-		переменный	8.00
H ₂ SO ₄ - H ₂ SeO ₄	-				<i>I*би-интеркалированное</i>			8.20
H ₂ SO ₄ - CH ₃ COOH	-				<i>I*-II* ко-интеркалироваанное</i> электролит 60-80масс%H ₂ SO ₄			8.05

Таблица 1. Синтез бинарных ИСГ в системе графит – кислота.

2.2. Разработка комплексного подхода управляемого интеркалирования

Исследование базовых систем (графит – серная кислота и графит-азотная кислота) показало, что доминирующую роль в процессе интеркалирования играет потенциал окислительной среды: для образования ИСГ необходимо достичь потенциала $E_{ИСГ} = 1.6-2.0$ В для **I** ступени, $E_{ИСГ} = 1.2-1.5$ В для **II** ступени, $E_{ИСГ} = 1.2-1.1$ В для **III** ступени и т.д. Вторым важным фактором является кислотность интеркалата, которая напрямую связана с концентрацией кислоты. Снижение концентрации кислот (силы кислот) приводит к повышению номера ступени ИСГ, при этом существует концентрационный порог образования.

Для сравнения силы кислот традиционно используется шкала значений pK_a , которую в области концентрированных растворов продолжает функция кислотности Гамета $-H_0$. Зависимость $-H_0$ от концентрации кислоты представлена в табл. 2.

Таблица 2. Функция кислотности $-H_0$ водных растворов серной и азотной кислот

$C_{HA},$ %	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	96	100
$-H_0$ H_2SO_4	- 0.84	0.43	1.10	1.82	2.54	3.4	4.5	5.9	7.5	9.0	9.8	11.9
$-H_0$ HNO_3	-	0.45	1.15	1.85	2.55	3.2	3.5	-	-	-	8.0	9.5

Эмпирически установлено, что при уменьшении концентрации кислоты снижается интеркаляционная способность кислот и, соответственно, возрастает **n** ступени, поэтому для получения ИСГ используют кислоты с концентрацией 94-98%. Существование концентрационных областей образования различных ступеней ИСГ, очевидно, связано с указанной зависимостью $-H_0$ от концентрации кислоты. Оба фактора: E_{H_2}

окислительного раствора и $-H_0$ интеркалата влияют на процесс интеркалирования, при этом установлено взаимное влияние этих факторов.

Высокий редокс-потенциал позволяет интеркалировать не только сильные, но и слабые кислоты Бренстеда, с другой стороны, интеркалирование НА с высокой кислотностью ($-H_0 > 10$) протекает при более низких значениях потенциала.

Установлено, что при достаточно высоких значениях $-H_0$ (более 6) образование первой и всего спектра ступеней ИСГ определяется только редокс-потенциалом окислительной среды, в интервале $-H_0$ от 6 до 2 интеркаляционная способность кислот ограничивается II и высшими степенями, при $-H_0$ ниже 2 внедрения кислот даже при наличии жестких окислителей не наблюдается. Характер интеркалирования адекватно описывается с помощью величин окислительного потенциала E_{H_2} на графитовой матрице и функцией кислотности Гамета $-H_0$ используемой кислоты.

Экспериментально установлена корреляция между редокс-потенциалом окислительного раствора и номером ступени ИСГ для систем графит – НА ($HA = H_2SO_4, HNO_3$) – [Ох], определены потенциалы образования I-V ступеней ИСГ. С привлечением шкалы кислотности $-H_0$ проанализированы литературные данные и собственные экспериментальные результаты и обозначены области, в которых реализуются условия для интеркалирования кислот Бренстеда и синтеза n ступеней ИСГ (рис.4).

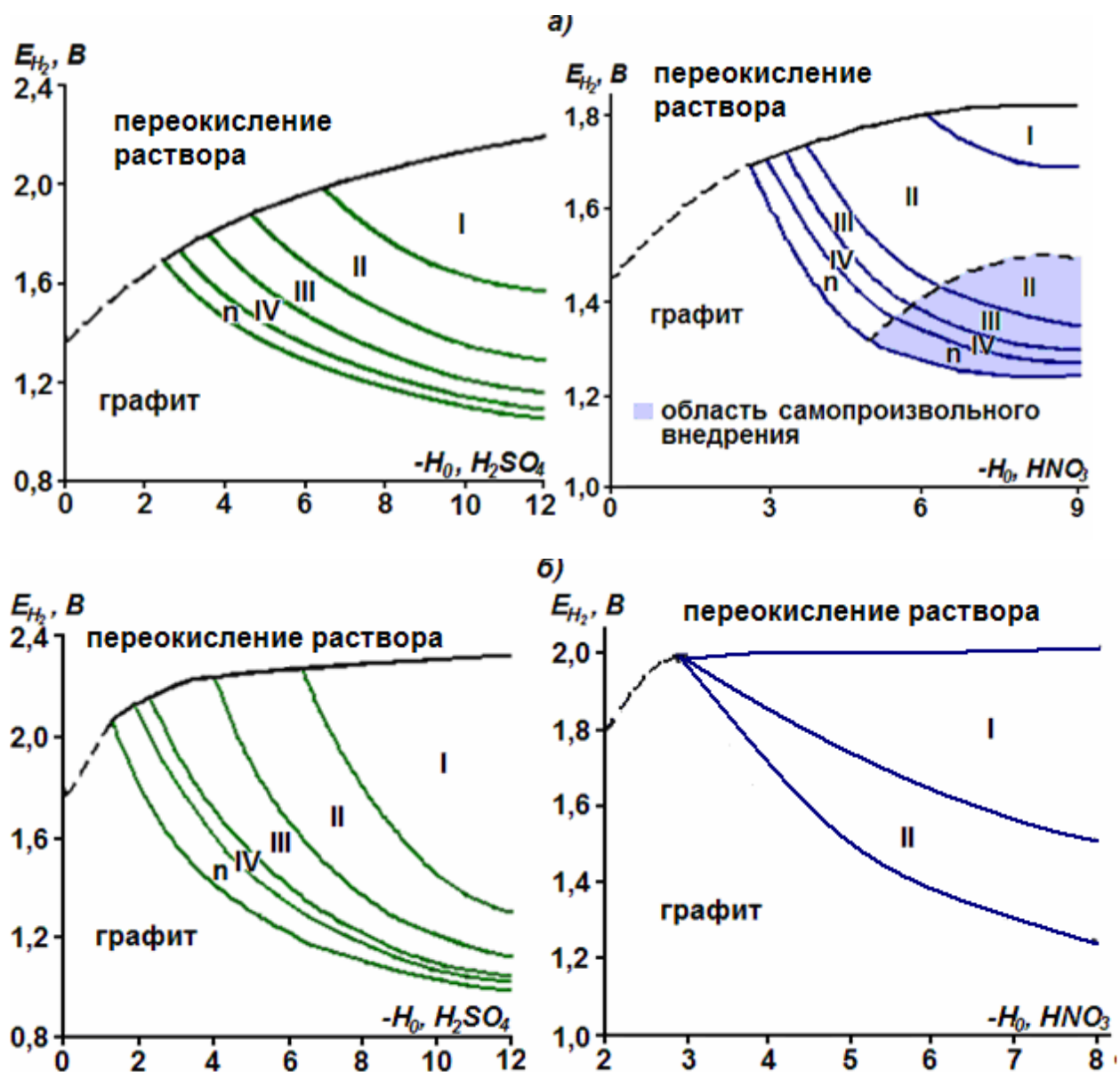


Рис.4. Области образования ИСГ (*I*– *n* ступеней) в координатах E_{H_2} окислительного раствора и $-H_0$ интеркалата : химическое (а) и электрохимическое (б) интеркалирование высокоупорядоченного пиролитического графита в растворах НА (НА= H_2SO_4 , HNO_3).

На основе анализа литературных данных и собственных экспериментальных результатов, полученных при исследовании химического и электрохимического интеркалирования графита в базовых системах графит – H_2SO_4 – [Ох] и графит – HNO_3 – H_2O , сформулированы основные положения образования бинарных ИСГ с кислотами, согласно которым

номер ступени бинарного ИСГ определяется потенциалом окислительного раствора (необходимое условие) и интеркаляционной способностью кислоты (достаточное условие):

- впервые установлена корреляция между редокс-потенциалом окислительного раствора и номером ступени ИСГ, определены интервалы значений E_{H_2} для образования *I-V* ступеней ИСГ;
- потенциометрия может использоваться как метод прогноза образования *n* ступени ИСГ,
- с учетом литературных значений функции Гамета и экспериментальных данных проведена классификация используемых для получения ИСГ кислот Бренстеда,
- установлена роль кислотности интеркалата в процессе реакции интеркалирования;
- определена зависимость величины порогового потенциала внедрения от кислотности интеркалата НА.

2.3. Характерные реакции ИСГ: обмен, гидролиз, термолиз

Как известно, ИСГ характеризуются слабым взаимодействием интеркалата с графитовой матрицей и, соответственно, высокой лабильностью внедренного слоя. Типичные реакции ИСГ- реакции обмена, гидролиза, термолиза. Реакции обмена могут использоваться для синтеза новых тройных ИСГ, в частности, этим методом получены ТИСГ с $HNO_3 - H_3PO_4$, $HNO_3 - CH_3COOH$.

Не менее важной с точки зрения практического применения является реакция деинтеркалирования ИСГ, которую можно эффективно осуществить по крайней мере двумя методами. При гидролизе конечным продуктом является интеркалированный или окисленный графит (ИГ или ОГ), а при быстром нагреве ИСГ происходит его разложение, приводящее к образованию пенографита (ПГ). Изменения дифракционной картины

образцов на примере интеркалирования графита серной кислотой (БГ *I* ступени) и последующего гидролиза представлены на рис.5.

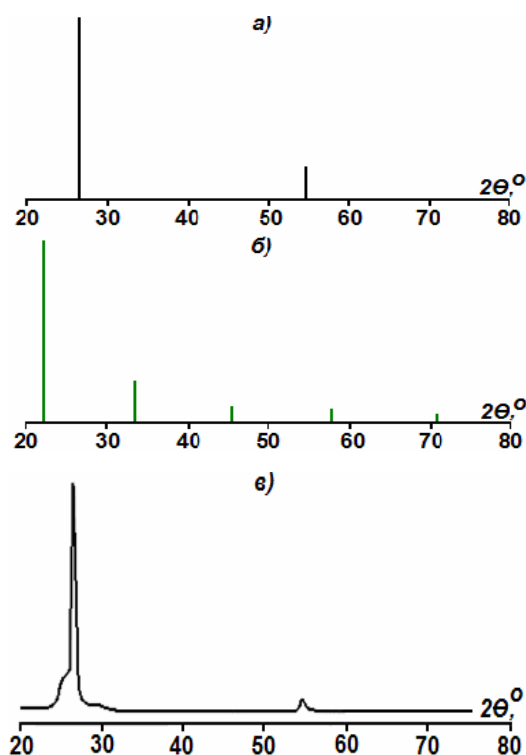


Рис.5. Типичные дифрактограммы: а) графита; б) БГ *I* ступени, в) ИГ.

При гидролизе происходит разложение ИСГ, что приводит к образованию некоего аддукта, называемого интеркалированным графитом, отличающимся наличием кислородсодержащих групп на поверхности графита, адсорбированной кислоты и воды, довольно прочно удерживающихся на дефектах графитовой матрицы. ИГ по данным РФА, представляет собой дефектный графит и набор фаз высших ступеней ИСГ. В структуре ИГ сохраняются плоские, хотя и дефектные гексагональные углеродные сетки, межплоскостное расстояние между которыми составляет 3.36-3.39Å. Дифракционная картина ИГ отличается снижением интенсивности и уширением отражений 001, что отражает заметную аморфизацию кристаллической структуры графита и наличие большого количества дефектов.

В процессе гидролиза нейтральные молекулы кислоты выходят из решетки ИСГ [8]. Процесс сопровождается окислительно-восстановитель-

ными реакциями. Вода в данном случае выступает как восстановитель, частично восстанавливая положительно заряженную графитовую матрицу, при этом происходит выделение кислорода или образование кислородосодержащих групп (C–OОН, СО и других).

Известно, что невозможно полностью удалить интеркалирующий агент при химическом способе воздействия на ИСГ. В продуктах разложения сохраняются остаточные соединения графита, состав которых не соответствует составу исходного ИСГ. Кроме того, в процессе гидролиза и последующей промывки практически никогда не удается полностью удалить адсорбированную кислоту. Количество остаточных соединений может меняться в широких пределах и определяется природой исходного графитового материала, условиями синтеза и разложения ИСГ. Отсюда следует, что ИГ не имеет определенной стехиометрии. В разных работах ИГ приписывают различный состав, например, $C_4O_{0,46}H_{0,36}$ [8]. Соотношение C/O для окисленного графита, по-видимому, находится в пределах 7–8. В общем виде формулу ИГ можно представить в виде $C_n(OH)_z(NA)_x(H_2O)_y$.

Методами рентгеноструктурного анализа, ЭПР и ИК-спектроскопии исследован ИГ, полученный гидролизом *I-IV* ступеней бисульфата графита (табл. 3).

Таблица 3. Влияние условий окисления графита на характеристики ИГ.

Образец	Количество разорванных С-С связей, усл.ед. (анализ ЭПР-спектров)	L_c , Å	Степень графитации I_{112}/I_{110}	d_{001} , Å
графит	-	896	1.62	3.35
ИГ(<i>IV</i>)	-	223	1.60	3.36
ИГ(<i>III</i>)	7	153	-	3.36
ИГ(<i>II</i>)	9	135	1.58	3.37
ИГ(<i>I</i>)	29	129	1.46	3.39
ИГ(<i>I</i> _{перек})	35	54	0.68	3.42 _{аморф}

Можно видеть, что реакция интеркалирования и гидролиза оказывает значительное влияние на структурные характеристики ИГ: наблюдается постепенное уменьшение фактора L_c и степени графитации, происходит увеличение количества разорванных связей С–С. По мере ужесточения условий окислительной обработки заметно возрастает межплоскостное расстояние ИГ.

Состав функциональных групп ИГ также зависит от степени окисления ИСГ. По мере окисления графитового образца интенсивность полос –ОН (3400см^{-1}) сильно уменьшается, а полос –О–О– (1180см^{-1}) увеличивается, полосы 600см^{-1} и 450см^{-1} смещаются в дальноволновую область, что вызвано появлением персульфат-ионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Для наиболее окисленных образцов ИГ, полученных гидролизом *I* переокисленной ступени БГ, можно отметить появление полос –ОН, связанных, вероятно с углеродной сеткой (смещение в коротковолновую область и перегиб при 3600см^{-1}), кроме того, весьма интенсивна полоса при 1230см^{-1} , вероятно, обусловленная наличием эпокси-групп. Полученные данные однозначно подтверждают присутствие в ИГ различных поверхностных функциональных групп, природа которых определяется условиями окисления.

Изменения в структуре графита в процессе интеркалирования и гидролиза сказываются и на макроуровне: отмечается дефектность образцов, отсутствие упорядоченности графитовых пластин, заметны «рваные» края частиц (рис.6) [9-10].

Природа окислителя реакции интеркалирования H_2SO_4 в графитовую матрицу оказывает влияние на величину привеса ИГ. Использование окислительных реагентов с высоким редокс-потенциалом, например, перманганата калия, приводит к более глубокому и обширному окислению, что находит свое количественное отражение в величине привеса $\Delta m_{\text{ог}}$. ИГ содержит остаточную кислоту, количество последней определяет коррозионную активность материала.

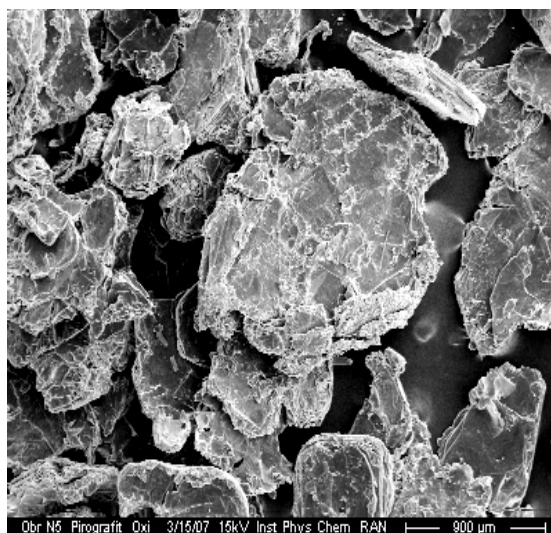


Рис.6. Микроструктура ИГ.

Наибольшее количество серы содержат образцы ИГ, полученные гидролизом *I* ступени БГ, особенно, если они синтезированы с избытком окислителя.

Таблица 4. Характеристики ИГ на основе бисульфата графита.

Окислитель	E_{H_2}, V	n	$\Delta m_{ог}, \%$	S, %	$\{O\}, \text{мг-экв}$ $I_2/\text{гC}$	$d_{пг}^{900}, \text{г/л}$
$K_2Cr_2O_7$	1.91	<i>I</i>	38	3.16	0.189	1
		<i>II</i>	10	2.18	0.089	2
		<i>III</i>	8	1.70	0.065	5
$(NH_4)_2S_2O_8$	1.35	<i>II</i>	10	2.30	0.061	3
		<i>III</i>	3	1.66	0.027	5
$KMnO_4$	2.02	<i>I</i>	40	2.33	0.168	1
		<i>II</i>	25	1.87	0.093	2
		<i>III</i>	12	1.40	0.034	3
O_3	1.97	<i>I</i>	30	1.68	0.221	1
		<i>II</i>	14	1.12	0.106	3
		<i>III</i>	7	0.80	0.041	4
Cl_2	1.33	<i>II</i>	8	1.51	0.021	4
		<i>III</i>	2	0.89	0.008	6

Активное воздействие на качественный и количественный состав ИГ оказывает степень заполнения графитовой матрицы интеркалирующим агентом и природа НА. С практической точки зрения, важное значение имеет общее заключение: макрохарактеристики ИГ (привес, содержание кислоты, влаги, степень расширения и т.п.) определяются номером ступени (а в рамках первой ступени – степенью переокисления) и природой интеркалата.

Благодаря наличию значительного количества воды, остаточной кислоты и ПФГ интеркалированный графит обладает способностью расширяться в десятки и сотни раз при резком нагреве с получением пенографита. Это свойство ИГ лежит в основе технологического процесса получения пенографита и гибкой графитовой фольги, поэтому исследование термических свойств интеркалированного графита представляет не только научный, но и практический интерес.

Термолиз ИГ, полученного гидролизом ИСГ как бинарных, так и тройных, имеет единый характер: на кривых ДСК наблюдаются только эндо-эффекты, а температуры максимумов тепловых эффектов сдвигаются в зависимости от природы ИСГ (интеркалата).

Методами синхронного ДСК-ТГ анализа в совокупности с масс- и ИК-спектроскопическими исследованиями отходящих газов изучены термические свойства ИГ. На рис.7 представлены кривые термического анализа для образцов ИГ, полученного гидролизом II ступени НГ. Можно отметить два эндо-эффекта: первый в области 30-189°C с температурой максимума 102°C, и второй - 189-305°C, с температурой максимума 256°C. Показано, что в интервале температур 50 – 170°C зафиксированы частицы с соотношением m/z : 17 и 18, которые отвечают ОН – группе и H_2O соответственно. Основная потеря массы происходит при 170 – 320°C и сопровождается выделением ОН (amu 17), H_2O (amu 18), NO (amu 30), NO_2 (amu 46) и CO_2 (amu 44).

На основании анализа состава исходящих газов эффекты соответствуют удалению «связанной» воды, деинтеркаливанию и выделению остаточной кислоты, а также разложению поверхностных функциональных групп. Максимальное расширение образцов наблюдается в области выделения кислотных оксидов и связано с наличием остаточных соединений графита.

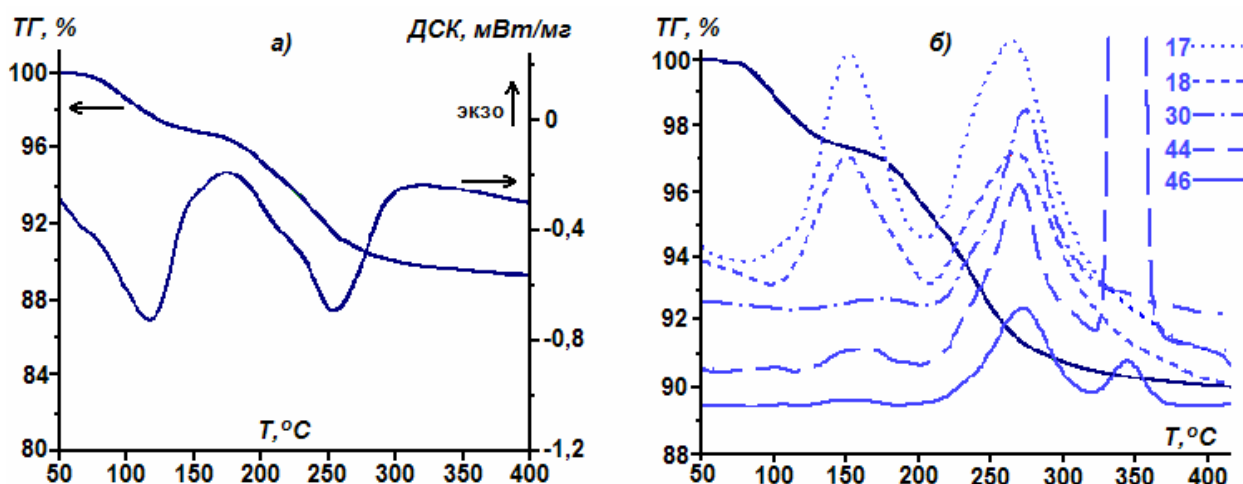


Рис.7. Кривые ДСК-ТГ (а) и масс-спектрометрическое и термогравиметрическое (б) исследование состава газовой фазы нитратного ИГ, ани 17-46.

Интеркалированные соединения графита и ИГ обладают способностью при термообработке 900°C (термоударе) многократно расширяться в объеме с образованием низкоплотного углеродного материала – пенографита. Вспенивание сопровождается выделением большого количества газопаровой фазы, создающей внутрислойное давление порядка сотен атмосфер, которое и является движущей силой процесса расширения. Основной технологической характеристикой ПГ является величина насыпной плотности $d_{\text{пг}}$, которая находится в пределах 1-10 г/л.

Показано, что характеристики ИГ – «состав – структура – свойства» определяются условиями интеркалирования и гидролиза. Возможность управления свойствами нового углеродного материала связана с различными приемами обработки графита: интеркалирование различных кислот НА-НВ, окисление графитовой матрицы с получением

определенного номера ступени, использование различных типов окисления (химическое или анодное окисление).

III. Пенографит – наноструктурированная матрица композитов

В литературе описаны различные способы получения пенографита. Общий принцип этих методов заключается во внедрении в графит либо газообразных веществ, либо, соединений, которые при термическом нагревании ИСГ или их производных переходят в газообразное состояние и тем самым создают внутрислойное давление, расширяющее графитовую частицу [12-13]. Возможно получение ПГ альтернативными термическому разложению методами - микроволновое облучение, действие плазмы и т. д.

Механизм превращения ИГ в пенографит рассмотрен нами на основе модельных представлений о развитии высоких внутрислойных давлений в процессе быстрого нагрева ИСГ. Проведенная оценка величин газовых давлений, возникающих при термоударе, позволяет рассматривать процесс вспенивания как межмолекулярный взрыв, сопровождающийся образованием своеобразной пеноподобной структуры. Процесс получения ПГ можно описать следующим образом: в результате термообработки интеркалированного графита за счет образования газообразных продуктов между графитовыми слоями возникает внутрислойное давление и газопаровая фаза выходит из графитовой матрицы, как вдоль графитового слоя, так и перпендикулярно к нему. В результате происходит разрыв и подвижка графитовых слоев вплоть до образования пеноподобной структуры.

Существует несколько работ, в которых была предпринята попытка оценить величину газового давления, возникающего в межслоевом пространстве ИСГ в процессе термообработки. В основу расчетов легли представления о классическом ступенном строении ИСГ, а также различные уравнения состояния (Менделеева-Клайперона, Ван-дер-Ваальса и др.). Несмотря на большой разброс значений, совершенно

очевидно, что в межслоевом пространстве графита в момент термоудара создается газовое давление несколько сотен или тысяч атмосфер.

Модель вспенивания (разрушения) графитового образца при терморасширении согласно теории Гриффитса основывается на положении о том, что с ростом температуры положение интеркалата в графитовой матрице становится неустойчивым. Интеркалат диффундирует из межслоевого пространства в междоменные дефекты. Полученные таким образом кластеры испаряются, давление в материале повышается, растет внутреннее напряжение, что приводит к расширению (вспениванию) образца [14-15]. В упорядоченных областях интеркалированного графита (Довеловские домены) при нагревании возникают плоские микротрещины, развитие которых ведет к двум режимам разрушения образца: сначала режим хрупкого разрушения, а затем режим вспенивания. В первом случае диаметр плоских микротрещин увеличивается и приводит к расщеплению графитовой матрицы, то есть к формированию тонкой структуры микропор с дискретным спектром масштабов в соответствии с механизмом разрушения по Гриффитсу. Расширение при этом незначительно. При режиме вспенивания стенки плоских трещин выгибаются. После того, как изгибающий момент на краях превысит критическое значение, плоские трещины открываются в форме «пузырей» и наблюдается значительное расширение образца.

Данные ДТА-ТГ исследований показывают, что при постепенном нагреве происходит стадийное выделение H_2O , кислотных окислов, CO и CO_2 , в условиях термоудара все стадии практически совмещаются во времени, обеспечивая высокую степень расширения. Медленный нагрев приводит к выходу газов и паров без нарастания давления, образуя пенографит с низкой степенью вспенивания.

Можно полагать, что после удаления определенного количества продуктов разложения из пространства между углеродными макромолекулами (графеновыми слоями), соседние углеродные слои

обрушиваются и увлекают за собой остальные. При термической обработке окисленного графита размеры кристаллитов вдоль оси «а» практически не меняются. Червеобразная форма образующегося при термообработке пенографита объясняется разворотом плоских сеток, скорее блок-сеток, расклиненных по торцевой поверхности кристаллита поверхностными кислородными группами, содержащимися в ИГ. При термообработке давление удаляемых из внутренних объемов газообразных продуктов разложения расщепляет частицы в направлении укладки слоев. В результате термообработки происходит уменьшение кристаллитов вдоль оси «с» и наряду с этим уменьшается степень кристаллического порядка. При расширении образуются тонкие пачки-ленты из небольшого числа атомных плоскостей, деформация которых приводит к образованию складчатой структуры, обладающих развитой поверхностью до 40-100 м²/г. Движущим механизмом процесса является стремление частиц ПГ к минимуму общей поверхности при данном объеме.

Возникающие таким способом цилиндрические и червячные формы являются закрытыми, т.е. представляют собой единую закрытую поверхность, внутри которой могут содержаться остаточные продукты разложения. Образующиеся частицы графита имеют сложную микроструктуру, определяющую комплекс уникальных свойств как самого пенографита, так и изделий из него. Способность ПГ прессоваться без связующего объясняется складчатой деформированной формой пакетов углеродных слоев, которые механически связываются при формовании. Регенерация структуры графита объясняется релаксацией напряжений при удалении внедренного реагента. Таким образом, частицы пенографита состоят из «воздушных подушек», которые чередуются с пачками слоев графита (рис.8).

Чем больше размер кристаллитов и чем совершеннее исходный материал, тем создается большее внутрислойное давление из-за меньшей диффузии газообразных веществ по краям и дефектам структуры. На

степень расширения графитового образца оказывает влияние так же и размер частиц исходного графита. Показано, что оптимальный размер частиц чешуек графита составляет 0.25-0.50мкм [10].

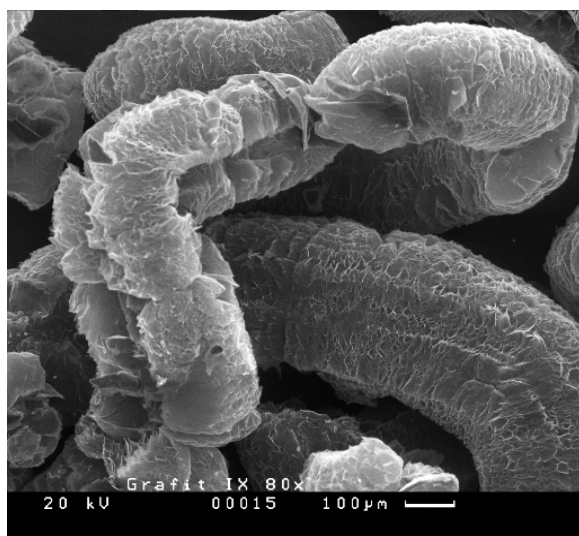


Рис.8. Внешний вид частицы пенографита.

По внешнему виду пенографит заметно отличается от исходного графита благодаря своеобразной микроструктуре. Методом растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа установлены структурные особенности пенографита (рис.9). Форма частиц ПГ определяется слоистым строением графита и вспенивание происходит только в одном направлении, а именно, перпендикулярно укладке слоев, частица пенографита приобретает червеобразную форму. Цвет пенографита от пепельно-серого до черного без характерного для исходного графита металлического блеска [10]. Насыпная плотность пенографита колеблется в зависимости от условий получения: от 1-2г/л до 20-50г/л, тогда как пикнометрическая плотность (по воде) составляет 0.4-0.9г/см³. Методом РФА установлено, что пенографит соответствует фазе кристаллического графита с $d_{002}=3.35-3.36\text{\AA}$.

По своему химическому составу пенографит представляет собой углерод, как и исходный графит, однако уровень примесей в ПГ значительно выше, чем для исходного материала. Например, в

пенографите, полученном терморазложением бисульфатного ИГ, содержится некоторое количество остаточной серы, нитратного ИГ – азота.

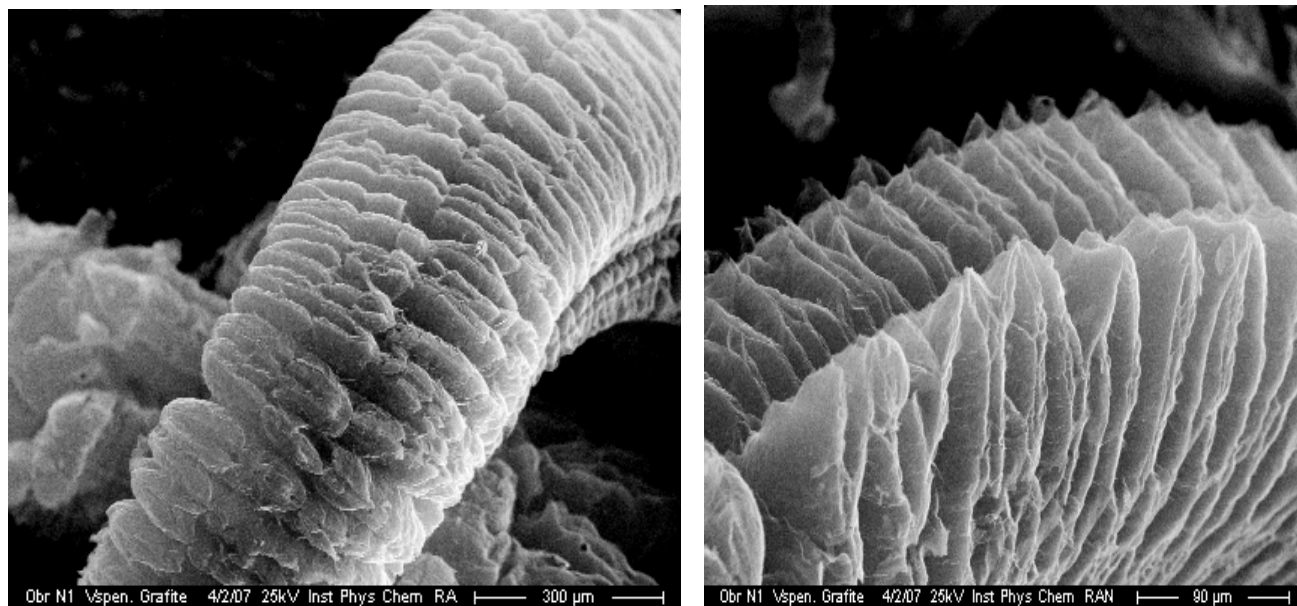


Рис.9. Микроструктура пенографита.

Пенографит обладает рядом уникальных свойств, такими как химическая инертность, небольшой объемный вес, способность к прессованию без связующего, упругопластичность прессованных листов, анизотропией тепловых и электрических свойств, способность поглощать нейтроны и др. Благодаря комплексу уникальных свойств, пенографит широко используют, в том числе для получения гибкой графитовой фольги. Высокая прочность спрессованных материалов из ПГ, составляющая до 3-15 МПа, достигается, вероятно, за счет адгезионных сил между частицами ПГ.

IV. Спектр технологий

В основу разработки новых промышленных технологий ИСГ, ИГ и ПГ положены следующие способы синтеза интеркалированных соединений графита:

- 1) *«сухой» метод синтеза нитрата графита*, принцип которого заключается в обработке графита высоколетучей дымящей азотной кислотой

в количествах, в 2-4 раза сниженных по сравнению с традиционными. Оптимальным для производства окисленного нитратного графита с точки зрения минимизации расхода 95-98%-ной HNO_3 и получения малой насыпной плотности пенографита, является массовое соотношение графит: $\text{HNO}_3 = 1:0.6-1.0$.

2) *синтез ко-интеркалированных соединений в системах нитрат графита – НВ (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3COOH)*. Установлено, что вариацией массового соотношения нитрат графита : НВ достигается регулирование **n** ступени ТИСГ, остаточного содержания кислот в ИГ, получение пенографита с низкой до 1-3 г/л насыпной плотностью, снижение содержания коррозионно-активной серы в ИГ и ПГ ($\text{НВ}=\text{H}_2\text{SO}_4$), придание антипиреновых свойств углеродным материалам ($\text{НВ}=\text{H}_3\text{PO}_4$), способности ИГ вспениваться при относительно «низких» 120-200°C температурах против 900°C для бисульфатного и нитратного ИГ ($\text{НВ}=\text{RCOOH}$). Варьирование природы второго интеркалата и его удельного расхода открывает широкие возможности для управляемого синтеза ТИСГ.

3) *электрохимическое объемное окисление графитовой матрицы в 20-58%-ной HNO_3* . Анодное окисление в растворах HNO_3 позволяет получать новый тип интеркалированного графита. Основой метода являются принципиально новые решения анодного окисления:

- использование суспензионного электрода без дополнительной подпрессовки, что возможно только при наличии электронной проводимости в объеме дисперсного углеродного материала (достигается подбором соотношения графит: кислота);
- использование 20-58%-ной HNO_3 , что позволяет стабилизировать процесс;
- гальвано- и потенциостатический режимы синтеза при оптимальных условиях $E_{\text{H}_2}=2.1-2.3$ В и заданной емкости не менее $Q=150-200$ мАч/г.

Электрохимическое объемное окисление графита в растворах HNO_3 обеспечивает уникальные свойства ИГ, в частности, низкую температуру начала вспенивания от 120-200°C и чрезвычайно малую насыпную

плотность ПГ менее 1 г/л со специфической морфологией частиц и развитой поверхностью до 150-200 м²/г, что дает возможность получения гибкого графитового материала с рекордными показателями физико-механических свойств – прочностью до 15 МПа и упругостью до 20-25%, что в 2-5 раз выше, чем для бисульфатного и нитратного методов.

4) *электрохимический синтез ИСГ в серной кислоте и комплексных электролитах H₂SO₄ - НВ (H₃PO₄, CH₃COOH).* Электрохимический синтез ИСГ в растворах 70-90%-ной H₂SO₄ обеспечивает получение ПГ с насыпной плотностью 1.5-3.0 г/л. Особые свойства электрохимически окисленные графиты приобретают при переокислении, когда получаются переходные соединения между интеркалированными соединениями графита и оксидом графита, содержащие дополнительные фосфатные компоненты.

Наши исследования показали, что насыпная плотность пенографита ($d_{\text{пг}}^{900}$, г/л), величина удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$, м²/г), выход по углероду (выход твердого продукта ВТП, %) (табл.5) зависят от номера ступени ИСГ, а также от температуры и режима термообработки.

Таблица 5. Физико-химические характеристики пенографита.

Система	ИСГ		пенографит		
	Тип ИСГ	n	$d_{\text{пг}}^{900}$, г/л	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	ВТП, %
графит - HNO ₃	НГ	II	1.6	39	64.0
		III	2.2	35	75.2
		IV	2.9	33	86.5
графит - HNO ₃ - KMnO ₄		I	1.0	55	48.2
		II	1.5	52	61.2
графит - H ₂ SO ₄ - KMnO ₄	БГ	I	1.0	45	56.0
		II	1.8	37	71.9

Прослеживается четкая закономерность между номером ступени ИСГ, привесом ИГ и насыпной плотностью пенографита (рис.10). Свойства пенографита формируются на всех стадиях обработки графита от

интеркалирования и гидролиза до термообработки и определяются в первую очередь номером ступени исходного ИСГ (степенью заполнения графитовой матрицы) и природой интеркалата.

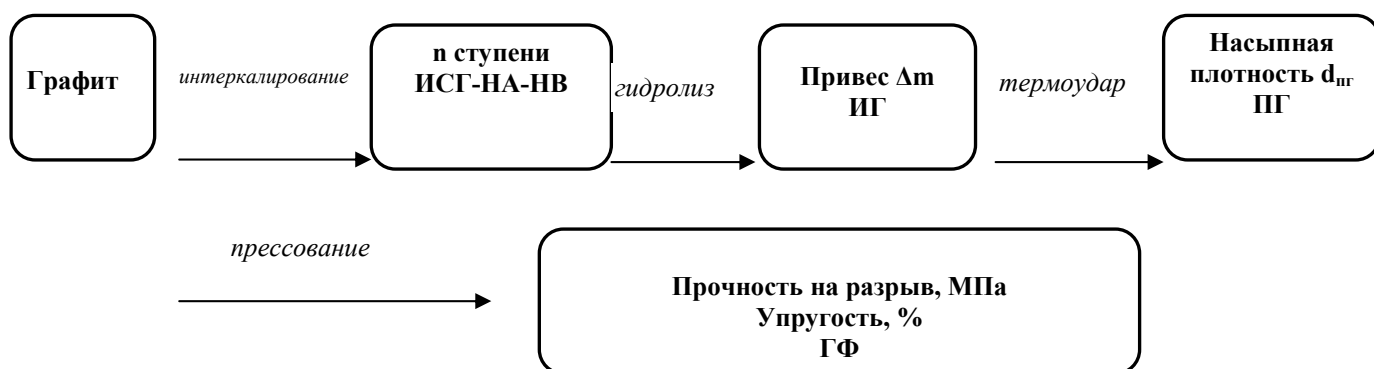


Рис.10. Взаимосвязь свойств ИСГ и новых углеродных материалов.

Использование *I* ступени ИСГ приводит к максимальному значению привеса, который определяет величину газового давления при термоударе и степень расширения, что, в конечном счете, сказывается на величине насыпной плотности ПГ. Переокисление отрицательно сказывается на последней стадии – термической обработке – значительная дефектность образца не позволяет реализовываться максимальной степени расширения из-за выхода газов по дефектам. Более высокие температуры способствуют созданию большего внутрислового давления, а значит и большей степени расширения графита.

При проведении термообработки ИГ важно, чтобы была реализована максимально высокая скорость нагрева частиц. Это достигается, во-первых, высокими температурами нагрева, и, во-вторых, способом подвода тепла (статический – в неподвижном слое и динамический – каждая частица пневмотранспортом отдельно подается в горячую зону).

На рисунке (рис.11) показано влияние номера ступени и природы интеркалата на физико-механические свойства графитовой фольги. Наблюдается плавное уменьшение значений прочности на разрыв и упругости по мере возрастания номера ступени как для нитратных, так и для бисульфатных образцов. графита. Перспективность применения нового типа интеркалированного графита, отличающегося низкой температурой начала

вспенивания 120-200°C, высокой степенью терморасширения, специфической морфологией частиц пенографита, развитой поверхностью до 150-200 м²/г, обусловлена возможностью получения гибкого графитового материала с рекордными показателями физико-механических свойств – прочностью до 15МПа и упругостью до 20-25%.

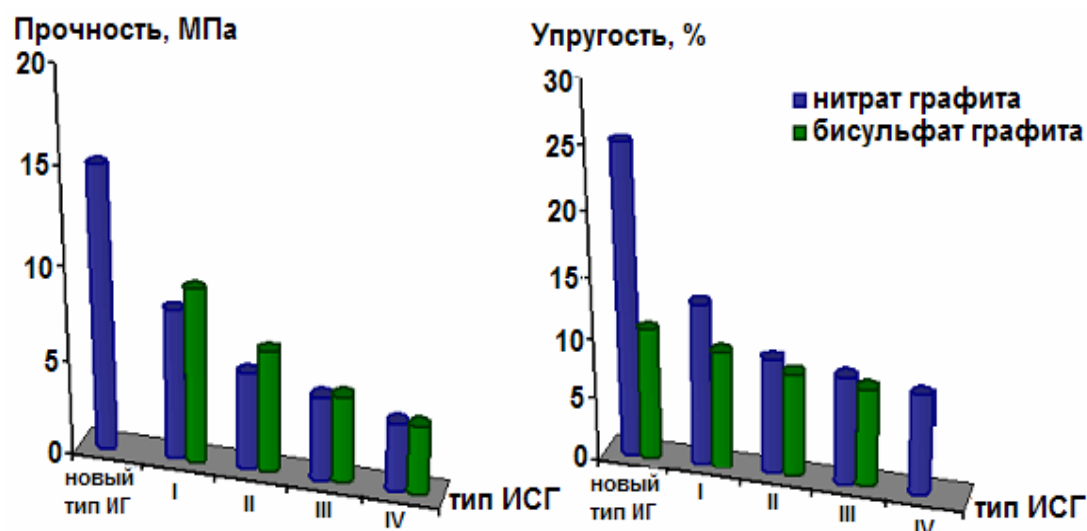


Рис.11. Зависимость а) прочности и б) упругости графитовой фольги от номера степени исходного ИСГ.

На основании всестороннего физико-химического исследования свойств ИСГ и материалов на его основе установлено: свойства ИГ, ПГ и гибкой графитовой фольги зависят в первую очередь от номера степени ИСГ и природы интеркалата. Максимальная степень заполнения графитовой матрицы интеркалатом (*I* степень) предопределяет низкую насыпную плотность пенографита (1-2г/л) и высокие механо-физические свойства графитовых изделий (прочность на разрыв до 10МПа и упругость - 15%). С другой стороны, именно варьирование природы интеркалата придает углеродным материалам специфические свойства: стабильность при хранении для ОГ на основе тройного ИСГ с азотной и уксусной кислотами, антипиреновые свойства материала на основе тройных ИСГ с фосфорной кислотой и т.д.

Итак. для получения наноструктурированного терморасширенного графита необходимо ввести в исходную графитовую матрицу

вспенивающий агент посредством реакции **интеркалирования** с последующим гидролизом.

Термическое диспергирование слоистых структур (термоудар) играет определяющую роль в схеме получения материалов на основе пенографита и, т.к. условия проведения этого процесса и его конструктив кардинально влияют на качество конечной продукции. Чем выше температура термодеструкции и скорость нагрева интеркалированных соединений, тем больше степень диспергирования исходных неорганических матриц. Последнее определяет увеличение адгезионных сил между наночастицами и приводит к улучшению механических свойств материалов. При газопламенном вспенивании достигается температура 1300°C и реализуется более эффективный теплообмен по сравнению с резистивным нагревом (максимум 1100°C при косвенном нагреве).

Совершенствование промышленного производства нового поколения композиционных тепло-огнезащитных и уплотнительных материалов на основе нанослоистых и наномодифицированных матриц связано с использованием новых подходов (приемов) обработки:

- электрохимической интеркаляции неорганических матриц,
- эффективной газопламенной термодеструкции интеркалированных матриц,
- получение углерод-углеродных композитов на основе пенографита и т.д. (включая армирование графитовой фольги углеродными волокнами, дальнейшее пиронасыщение и др.).

V. Спектр материалов

Разработанные технологии позволяют получать широкий спектр интеркалированных графитов различного целевого назначения, в том числе для получения уплотнительных и огнезащитных материалов.

Применение материалов на основе графитовой фольги (уникального уплотнительного материала по всей совокупности эксплуатационных

свойств) на предприятиях топливно–энергетического комплекса, машиностроения и нефтепереработки позволяет повысить герметичность и надежность соединений технологического оборудования, добиться снижения величины вредных выбросов, резко уменьшить потери энергоносителей и исключить использование канцерогенных асбестовых материалов, запрещенных к применению практически во всех развитых странах мира.

Интеркалированные соединения графита также широко используются для создания огнезащитных материалов терморасширяющегося типа. Под действием огня такие материалы резко (в десятки раз) увеличиваются в объеме, образуя слои пены, имеющей низкую теплопроводность и высокую термическую стойкость.

Новые технологии и оригинальное оборудование реализовали научные принципы управляемого синтеза интеркалированных соединений, на базе которых созданы уплотнительные изделия широкой номенклатуры, огнезащитные композиты, адсорбенты, катализаторы, компоненты в электродах химических источников тока, антифрикционные материалы и т.д. (табл.6).

Таблица 6. Обобщенные характеристики опытных партий новых углеродных материалов

Интеркалированный графит	Т:Ж	$d_{\text{пг}}^{900}$, г/л	Прочность, МПа ¹⁾	Упругость, % ¹⁾	Применение
Нитратный, II ступень графит:98%-ная HNO ₃	1: 1.5-2.0	2.0	5.2	9.0-9.5	Высокопрочные уплотнительные материалы
Нитратный, III ступень графит:98%-ная HNO ₃	1: 0.8-1.0	2.2-2.5	4.2-4.6	8.5-8.8	Уплотнительные материалы общепромышленного назначения
Нитратный, IV ступень графит:98%-ная HNO ₃	1: 0.6-0.8	3.5-4.0	3.6	8.2	
Ко-интеркалированный графит:HNO ₃ :H ₂ SO ₄	1:0.8:1.0	1.9	6.0	9.2	Материал с пониженным содержанием серы
Ко-интеркалированный графит:HNO ₃ :H ₃ PO ₄	1:0.8:1.0	2.9	3.5	7.8	Материал с низкой температурой вспенивания
Ко-интеркалированный графит:HNO ₃ :CH ₃ COOH	1:0.8:0.8	2.4	3.7	7.5	
Новый тип интеркалированного графита графит:58%-ная HNO ₃	1:1.5	1.0	15.0	25.0	Уникальные высокоупругие уплотнительные

Бисульфатный графит:60-80%-ная H ₂ SO ₄	1:2:0	2.0	8.6	13.1	материалы
Бисульфатный графит:94%-ная H ₂ SO ₄	1:2:0	2.3	9.2	10.5	Материал огне- защитных покрытий с антипиреновыми свойствами
Ко-интеркалированный графит:H ₃ PO ₄ :H ₂ SO ₄	1:2:1	2.9	8.3	9.9	
Ко-интеркалированный графит:CH ₃ COOH :H ₂ SO ₄	1:2:1	1.0	8.0	10.0	Материал с пониженным содержанием серы

1) – для фольги плотностью 1 г/см³ и толщиной 0.3 мм

5.1. Пенографит – основа уплотнительных композитов

На основе пенографитов разработаны и созданы новые конструкционные материалы (графитовая фольга, плетеный сальниковый жгут, армированный графитовый лист и др.), в которых сохранены все свойства, присущие графиту, и добавлены новые потребительские качества, которыми не обладает графит и другие углеродные материалы – упругость и пластичность. Схема производства уплотнительных графитовых материалов представлена на рис.12.

Новые уплотнительные материалы на основе графитовой фольги могут эффективно и надежно использоваться в интервале температур от - 270 до +3000°C, при рабочих давлениях до 40МПа в большинстве рабочих сред (пар, вода, нефтепродукты, растворители, органические вещества, водные растворы солей, кислоты, окислители), обладают высокой пластичностью (способностью к холодному формованию), восстанавливаемостью, длительным гарантийным сроком, низким коэффициентом трения при скорости вращения до 50 м/с, радиационной стойкостью и являются эффективной заменой асбестосодержащих уплотнений по всей совокупности свойств [16].

Основными потребителями новых углеродных материалов являются предприятия энергетики, машиностроительные заводы - производители арматуры и насосов, ряд нефтеперерабатывающих заводов, работающих по созданию инновационной продукции, повышающей экономическую эффективность производства за счет ресурсосбережения, обеспечения надежности и безопасности эксплуатации оборудования, снижения

трудозатрат, потерь топливно-энергетических ресурсов, сокращения резервных мощностей.

Российский рынок уплотнительной продукции составляет 35-40тыс.т/год, в то время как доля уплотнений нового поколения составляет в настоящее время менее 1%. Так что существуют огромные перспективы перед новыми, являющимися более прогрессивными и технологичными материалами.

5.2. Интеркалированный графит – компонент огнезащитных покрытий

Интеркалированные соединения также широко используются для создания огнезащитных материалов терморасширяющегося типа. Под действием огня такие материалы резко (в десятки раз) увеличиваются в объёме, образуя слои пены, имеющей низкую теплопроводность и высокую термическую стойкость. Образовавшаяся пена покрывает защищаемые поверхности, заполняет отверстия и щели, изолируя очаг пожара. Высокая эффективность материалов терморасширяющегося типа определяется тем, что для защиты от пожаров требуется нанесение покрытий толщиной всего от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров, которые под действием огня превращаются в слои пены толщиной несколько сантиметров. К настоящему времени разработан ряд огнезащитных материалов терморасширяющегося типа: пасты и гибкие материалы, предназначенные для защиты электрических кабелей и кабелей связи, металлических и деревянных строительных конструкций [17-18]. Технологическая схема производства огнезащитных материалов и изделий терморасширяющегося типа представлено на рис.13.

5.3. Пенографит – эффективный сорбент

С точки зрения экологической безопасности актуальной является проблема очистки воды от мазута, масел, других органических соединений и тяжелых металлов. Благодаря высокоразвитой удельной поверхности ($50\text{--}150\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$), низкой плотности ($1\text{--}10\text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$), микропористой структуре, способности образовывать композиты с широким классом веществ, пенографит обладает **высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам** и другим гидрофобным органическим соединениям, таким как масла, жироподобные вещества, толуол, ксилол, хлорированные фенолы, дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) и т.п. Преимущество пенографита по сравнению с традиционно применяемыми сорбентами заключается в его малом расходе и высокой способности к регенерации. 1 грамм пенографита способен поглотить до 80 граммов органических веществ [19]. Следует отметить, что легкий и гидрофобный пенографит способен удерживаться на поверхности воды в течение десятков часов, а после поглощения нефтепродуктов в течение нескольких суток. При этом пенографит может очищать воду как с поверхности, так и из объема. Схема использования пенографита в качестве сорбента нефтеразливов и нефтяных пятен представлены на рис.14.

Общая технологическая схема производства уплотнительных графитовых материалов

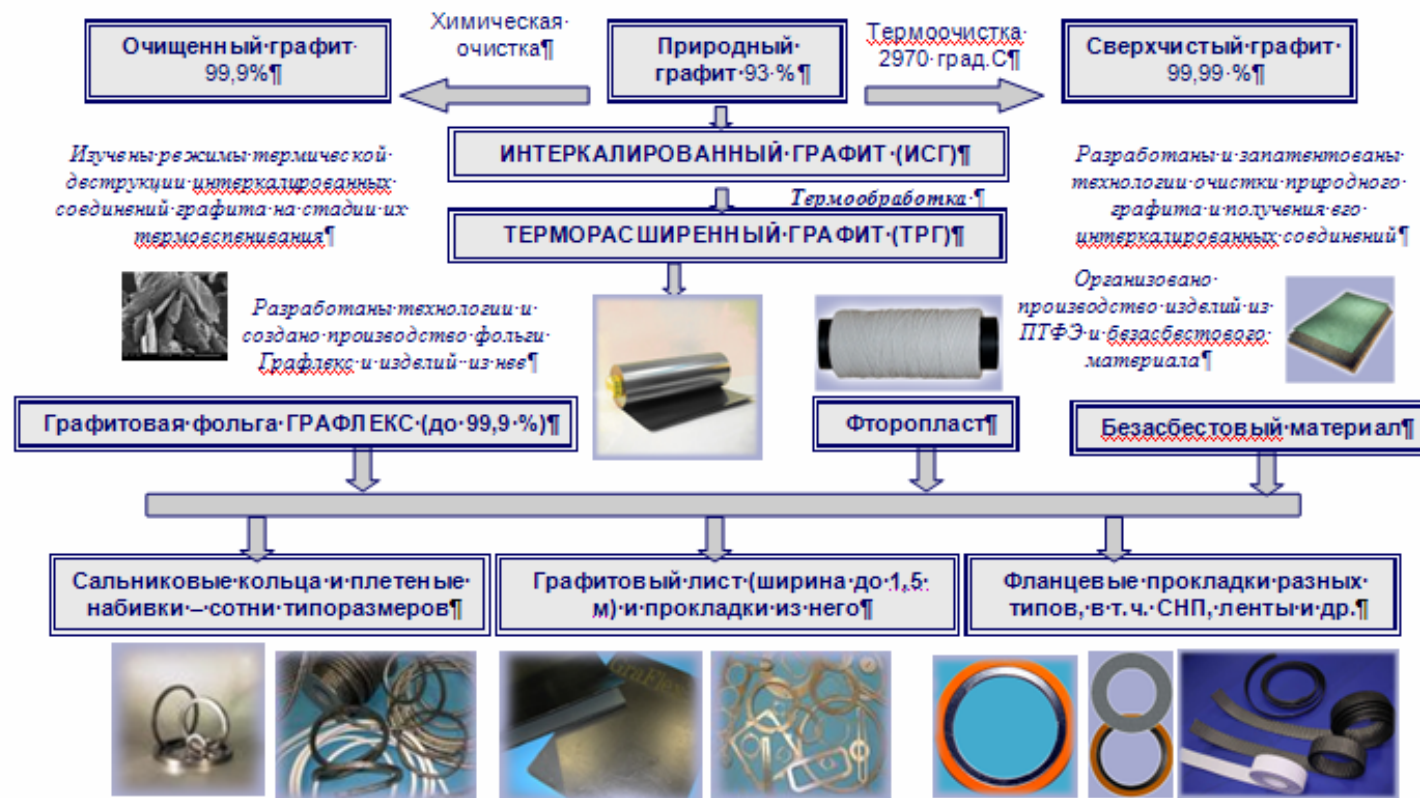


Рис.12. Уплотнительные материалы на основе интеркалированного графита.

Технологические процессы производства огнезащитных материалов и изделий терморасширяющегося типа



Рис.13. Огнезащитные материалы для кабелей, строительных конструкций.

Практическое применение ИСГ далеко не исчерпывается описанными выше областями. Они могут быть использованы для создания гибких и объемных нагревательных элементов, защитных экранов от теплового и электромагнитного излучений, теплоизоляторов, антифрикционных добавок к маслам, углерод-углеродных композиционных материалов, газодиффузионных слоев топливных элементов, низкоплотных конструкционных высокотемпературных теплоизоляционных материалов для авиационно – космической техники и др. [20].



Рис.14. Эффективный сбор нефтеразливов.

Разработка промышленных технологий, создание производства и организация массового внедрения нового поколения высокоэффективных уплотнительных и огнезащитных материалов на основе интеркалированных соединений графита позволяет решить целый ряд задач, связанных с технологической и экологической безопасностью атомных и тепловых электростанций, предприятий химической, нефтехимической, газовой и других отраслей промышленности, снизить риск техногенных катастроф.

Применение нового класса уплотнительных материалов позволит значительно увеличить межремонтные сроки эксплуатации арматуры тепловых и атомных электростанций, повысить показатели их безаварийной работы, улучшить условия труда персонала, привести к снижению потерь тепла и пара, снизить количество сжигаемого топлива, что, в свою очередь, приведет к уменьшению уровня загрязнения окружающей среды.

Новые технологии и оригинальное оборудование реализовали научные принципы управляемого синтеза интеркалированных соединений различного назначения, на базе которых созданы уплотнительные и прокладочные материалы (изделия) широкой номенклатуры, огнезащитные композиты, адсорбенты, катализаторы, активные компоненты для анодных масс, в электродах химических источников тока и антифрикционные материалы (рис.15) .

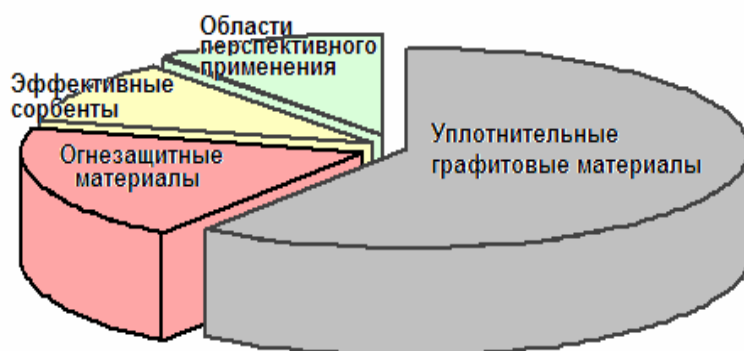


Рис.15.Области применения интеркалированного графита.

5.4. Перспективные направления развития композитов на основе пенографита

Разработанные технологии получения наукоемкого материала – интеркалированного и ко-интеркалированного графита значительно повышают технический уровень продукции на их основе. Несомненно, продолжение работ в области ИСГ и низкоплотных углеродных материалов приведет к расширению областей применения этих уникальных углеродных материалов.

Нами разрабатывается промышленная технология модифицирования поверхности низкоплотных углеродных материалов путем формирования на их поверхности наноструктур, таких как нанопористый пироуглерод, углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки. Технологией модификации композиционных материалов, позволяющей полноценно регулировать свойства в самых широких пределах, является процесс углеродного пироуплотнения. Данный процесс основан на пиролитическом разложении углеводородов при высокой температуре (свыше 1000°C), в результате чего на поверхности пор матрицы графитового композита осаждается фаза пироуглерода в виде кластеров от нескольких нанометров до нескольких микрометров, химически связывая ее компоненты (рис.16).

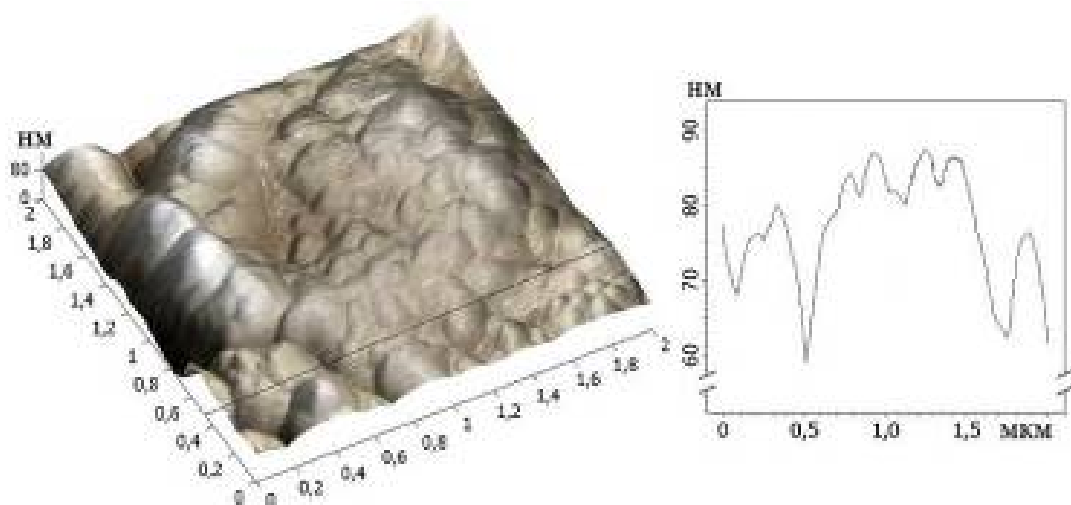


Рис.16. Морфология пироуплотненной графитовой сетки с нанесенными частицами пироуглерода

Данная технология позволит тонко регулировать пористость композиционного материала вплоть до его абсолютной газонепроницаемости, а также увеличить его прочность, уменьшить электросопротивление, повысить химическую и термическую стойкость.

Новые направления применения пенографита и углеродных композиционных материалов связаны с использованием углерод-углерод-углерод-углеродных композитов: С(графит) – С(углеродное волокно) – С(пироуглерод) – С(пек и т.д.) для получения высокотемпературных нагревателей сложной формы, в том числе гибких, трубопроводов агрессивных сред, высокотемпературных теплозащитных экранов и щитов и т.д.(рис.17).

Таблица 7. Роль нанотехнологий в создании качественно новых характеристик композиционных материалов общепромышленного назначения на основе нанослоистых и наномодифицированных матриц.

№	Ключевые свойства разрабатываемых и производимых материалов	Значения достигаемых параметров	
		на основе традиционных технологий	с использованием нанотехнологий
I.1	Толщина наночастицы терморасширенного графита, нм	100	40
I.2	Коэффициент расширения при термодеструкции, раз	300	600
I.3	Прочность на разрыв гибкой графитовой фольги, МПа	5,2	15,0
I.4	Упругость гибкой графитовой фольги, %	9,0-9,5	25,0

В рамках расширения ассортимента и улучшения качества огнезащитных материалов перспективным является разработка огнезащитных материалов с пониженной до 150°C температурой начала вспенивания. Решением этой задачи является ко-интеркалирование соответствующего компонента с низкой температурой разложения с образованием газообразной фазы.

Основной областью применения пенографита (до 70%) является использование его в герметизации в качестве уплотняющих материалов на предприятиях топливно–энергетического комплекса, машиностроения и нефтепереработки [21-22]. Применение материалов на основе графитовой фольги - **уникального уплотнительного материала** по всей совокупности



эксплуатационных свойств позволяет повысить герметичность и надежность соединений технологического оборудования, добиться снижения количества вредных выбросов, резко уменьшить потери энергоносителей и исключить использование канцерогенных асбестовых материалов, запрещенных к применению практически во всех развитых странах мира (табл.8).

Таблица 8. Свойства гибкой графитовой фольги.

показатели	Графитовая фольга	Новые материалы	Grafoil, UCAR, США
Содержание С, %	98 – 99.99	99.99	99.8
Плотность, кг/см ³	0.05 – 1.5	0.05-1.5	1.1 – 1.5
Толщина, мм	0.1 – 2.0	0.1-2.0	1 – 2
Открытая пористость, %	0.002/30 – 13		
Предел прочности при сжатии, МПа	не менее 4	Не менее 10	4.4 – 6.9
Упругость, %	Не менее 8	Не менее 15	6 – 10
Газопроницаемость по азоту, см ³ ·см/см ² ·с·атм	$2 \cdot 10^{-6}$	8-25	
Удельная поверхность, м ² /г	20 – 50	110-150	
Размер пор, нм	10 – 30 (мезо)	3-20	
Удельное электросопротивление, Ом·мкм	650/10	Не менее 650/10	
Теплопроводность, Вт/м·К	3 – 5/130 – 200		5/140
Термостойкость в инертной среде, °С	3000		
Теплостойкость в инертной среде, °С	2300		
Содержание хлор-ионов, ppm	<15	<15	<20

/ - вдоль/ поперек графитового листа

Уплотнительные материалы нового поколения позволяют отказаться от импорта безасбестовых прокладок, например, в отечественных автомобилях, а также в собираемых в России автомобилях зарубежных фирм.

5.5. Графлекс - пример углеродных нанокompозитов

Графлекс® - нанослоистый графитовый материал, широко используемый в чистом виде и в виде композита для герметизации общепромышленного оборудования. Графлекс® характеризуется уникальным комплексом физико-технических параметров: высокая пластичность, прочность на разрыв до 30 МПа и упругость до 25%, высокая химическая и термическая устойчивость, возможность варьирования теплопроводности от 0,7 до 200 Вт/м*К при разной плотности материала, низкоплотность до 0,05 г/см³, экологичность, устойчивость к радиации, перепадам давлений и температур, изменения проницаемости в 8-10 раз путем варьирования его пористости и наноструктуры. Указанные параметры позволяют использовать его практически в неограниченном диапазоне температур (до 3000°C), давлений (до 5 кбар), скоростей вращения (до 50 м/сек), рабочих сред (рН от 0 до 14). Графлекс® совместим с любыми армирующими волокнами (стекло, металл, хлопок, базальт, кевлар, углеродное волокно и др.) и способами армирования без связующих. Сотни типоразмеров продукции Графлекс® уже используются во всех отраслях промышленности для уплотнения и герметизации трубопроводов, арматуры, насосов, сосудов и аппаратов. Графлекс® перспективен для авиационного и энергетического машиностроения, развития индустрии топливных элементов, решения проблем экологии и энергосбережения в технологиях производства алюминия, электродной промышленности и металлургии [23].

Отсутствие асбеста позволяет применять Графлекс® не только на российском, но и на мировом рынке. Запрет на применение асбеста в промышленности, введенный ЕС в 2005 году, позволяет производить экспортную продукцию на оборудовании, герметизированном Графлекс®. Отсутствие примесей (хлориды, оксиды, соединения серы), которые вызывают коррозию деталей герметизации, в уплотнениях является обязательным условием для применения в атомной энергетике.

Продукт Графлекс® включает услуги по разработке нестандартных технических решений в области герметизации, что особенно важно для машиностроения, авиации и др. высокотехнологичных отраслей.

Таблица 9. Основные виды уплотнительной продукции Графлекс®. Области применения и свойства

Материал	Область применения	Ключевые свойства
Армированный графитовый лист и изделия из него	Герметизация фланцевых соединений арматуры и трубопроводов в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, газовой и других отраслях промышленности, тепловой и ядерной энергетике.	Надежная герметизация при температурах от минус 196°С до плюс 450°С при контакте с воздухом, до плюс 550°С при контакте с водяным паром, до 1000 °С в вакууме и в инертной атмосфере и давлении до 80 МПа.
Спирально-навитые прокладки	Герметизация фланцевых соединений арматуры, трубопроводов, сосудов, аппаратов, насосов, составных частей другого оборудования ТЭС, а также аналогичного оборудования химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, газодобывающей, судостроительной и других отраслей промышленности.	Изготовлены из слоев профилированной металлической ленты и безасбестового наполнителя марки «Графлекс». Обеспечивают надежную герметизацию при температурах от минус 196°С до плюс 450°С при контакте с воздухом, до плюс 550°С при контакте с водяным паром. СНП применяются при давлении до 40 МПа.
Прокладки на зубчатом металлическом основании	Герметизация фланцевых соединений арматуры и трубопроводов в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, газовой промышленности, тепловой и ядерной энергетике.	Надежная герметизация при температурах -196°С ÷ + 450°С и давлении до 40 МПа.
Плетёный жгут (сальниковая набивка)	Герметизация подвижных и неподвижных соединений арматуры, насосов, машин и аппаратов, трубопроводов, эксплуатируемых на предприятиях всех отраслей промышленности, тепловой и атомной энергетики, коммунального хозяйства.	Изготовлены из нитей и волокон на основе армированной графитовой фольги «Графлекс». Давление рабочей среды – до 50МПа. Максимальная скорость скольжения – 25м/сек. РН среды – 0÷14.
Сальниковые кольца	Герметизация запорной, регулирующей, защитной и специальной арматуры в тепловой и атомной энергетике, химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, газовой и других отраслях промышленности	Применяются при температурах от минус 196°С до плюс 450°С при контакте с воздухом, до плюс 550°С при контакте с водяным паром, при давлении до 50 МПа.

VI. ЛИТЕРАТУРА, ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ПОСОБИЯ

- [1] Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite // Progress in Materials Science. 2005. V.50. P.93-179.
- [2] Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials // Fuel 1998. V.77. № 6. P.479-485.
- [3] Chung D.D.L. Review. Exfoliation of graphite // J.Mater.Sci. 1987. V.22. P.4190-4198.
- [4] Schafhaeuti P. Neue Verbindung von arseniger Saure und Schwefelsaure // J.Prakt.Chem. 1841. V.43. №1. S.298-300.
- [5] Rudolf W., Hoffman U. Uber graphitsaltse // Z.Anorg.Allg.Chem. 1938. B.238. №1. S.1-50.
- [6] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения // М.: Мир. 1965. 256 с. (Ubbelohde A.R., Lewis F.A. Graphite and Its crystal compounds. Oxford: Clarendon Press, 1960)
- [7] Paul M.A., Long F.A. H_0 and related indicator acidity functions // Chem.Rev. 1957. V.57. №1. P.1-45.
- [8] Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений // Киев: Наукова думка, 1990, 200 с.
- [9] Chung D.D.L. Review. Exfoliation of graphite // J.Mater.Sci. 1987. V.22. P.4190-4198.
- [10] Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N., Nishi Y., Inagaki M. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite // Carbon. 2002. V.40. P.1575-1581.
- [11] Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Обзоры. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // Изв. Академии наук, сер. хим. 2005. Т.54. №8. С.1699-1716.
- [12] Beecahen T., Lafdi K., Elgafy A. Bubble growth mechanism in carbon foams // Carbon. 2005. V.43. P.1055-1064.

- [13] Inagaki M., Suwa T. Pore structure analysis of exfoliated graphite using image processing of scanning electron micrographs // Carbon. 2001. V.39. P.915-920.
- [14] Griffith A. The phenomena of rupture and flow in solids // Phil. Trans. Roy. Soc. London.Ser.A. 1921.V.221. P.163-198.
- [15] Dowell M.B., Howard R.A. Tensile and compressive properties of flexible graphite foils // Carbon. 1986. V.24. № 3. P.311-323.
- [16] Ильин Е.Т., Колдаева И.Л. Уплотнения нового поколения из терморасширенного графита // Химическая техника. 2003. № 5. С.15-17.
- [17] Авдеев В.В., Колдаева И.Л. «НПО Унихимтек – энергетикам России. Повышение уровня пожарной безопасности энергопредприятий» // Пожарная безопасность. 2001. № 4. С.207-208.
- [18] Никитин В.А. Огнезащита металлических конструкций // Пожарная безопасность. 2003. № 1. С.153-154.
- [19] Inagaki M., Kang F., Toyoda M. Exfoliation of graphite via intercalation compounds. Chemistry and physics of Carbon // 2004. V.29. P.1-69
- [20] Inagaki M. Applications of graphite intercalation compounds // J.Mater. Res. 1989. V.4. № 6. P.1560-1568.
- [21] Бурлешин М. Графит приходит на смену асбеста // Вестник Мосэнерго. 2001. № 9. С.3-4.
- [22] Leng Y., Gu J.L. , Cao W.Q., Zhang Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexible graphite // Carbon. 1998. V.36. P.875-81.
- [23] www.unichimtek.ru

VII КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое композиционные материалы, примеры.
2. Способы получения интеркалированного графита
3. Почему интеркалированные соединения графита и материалы на их основе можно отнести к наноразмерным объектам ?
4. Основные параметры, определяющие протекание реакции интеркалирования?
5. Способы получения пенографита?
6. Физико-химические свойства пенографита
7. Какие виды материалов можно создать из интеркалированного графита и пенографита ?
8. Почему пенографит является эффективным материалом для герметизации и получения уплотнений?
9. Почему пенографит является сорбентом?
10. Как интеркалированный графит способен защитить поверхность при нагревании (пожаре)?