

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ И ОКСИДОМ КРЕМНИЯ

© Р. А. Бердников¹, Л. Л. Хименко^{1,*}, С. А. Котельников¹, О. Ю. Исаев²

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29

² ООО «СИЛУР»,
614014, г. Пермь, ул. 1905 года, д. 35, к. 24

* E-mail: lhimenko@yandex.ru

Поступила в Редакцию 30 ноября 2023 г.

После доработки 28 августа 2024 г.

Принята к публикации 27 сентября 2024 г.

Методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа исследованы структура и элементный состав терморасширенного графита, полученного в составе-генераторе, модифицированном оксидами алюминия, хрома(III), железа(III) и кремния. Показано, что при модифицировании состава оксидом железа(III) имеет место массовое равномерное внедрение атомов железа в структуру терморасширенного графита. Параметры пористой структуры синтезированных образцов терморасширенного графита определены методом физической адсорбции газов. Модифицирование состава-генератора оксидами металлов приводит к увеличению предельного объема сорбционного пространства терморасширенного графита.

Ключевые слова: терморасширенный графит; адсорбент; морфология поверхности; интеркалированный графит; сканирующая электронная микроскопия; рентгенофлуоресцентный анализ; оксид кремния; оксид железа(III), оксид алюминия, оксид хрома(III)

DOI: 10.31857/S0044461824040108; EDN: YCZRSB

Хранение и транспортировка водорода осложняется его чрезвычайной химической активностью, проницаемостью и способностью охрупчивать стали. Избежать связанных с этим утечек и коррозии объектов транспортной инфраструктуры предлагается, помимо прочего, с помощью защитных покрытий на полимерной основе, однако чистые полимеры проницаемы для водорода [1, 2]. Усилить стойкость полимера к водороду можно введением наполнителей, в том числе на основе углерода, способных сорбировать и удерживать как водород [3], так и соединения, непроницаемые для водорода. Материалом такого рода является терморасширенный графит, способный сор-

бировать водород [4] и увеличивать его накопление другими веществами, в частности, соединениями металлов [5–7], кроме того, терморасширенный графит улучшает механические и барьерные свойства ряда полимеров [8]. Например, показано,* что газопроницаемость подпрессованного ТРГ перпендикулярно поверхности прокатки близка к нулю (около $10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ по азоту).

* Караваяев Д. М. Композиционные материалы на основе терморасширенного графита для эксплуатации при температурах до 500°C: Автореф. канд. дис. Пермь, 2016. 21 с.

Ранее нами исследована возможность модифицирования состава-генератора терморасширенного графита на основе смеси металлических горючих с фторопластом путем ввода таких добавок, как CaCO_3 и MgF_2 [9], и показано, что варьирование и изменение состава смеси способно оказывать значительное влияние на насыпную плотность, пористую структуру и сорбционные свойства синтезированного продукта. Авторы работы [10] отметили аналогичное влияние в случае введения твердых сульфатов железа, меди, никеля, кобальта в композиции с малозольным графитом и зафиксировали образование чистых металлов на поверхности терморасширенного графита.

Таким образом, введение твердых соединений металлов в состав-генератор влияет на физико-химические характеристики получаемого терморасширенного графита и может приводить к внедрению добавок в его структуру. Согласно литературным данным, Al_2O_3 , Cr_2O_3 и их смесь, плавленный SiO_2 мало проницаемы для водорода, следовательно, перспективны в разработке водородных барьеров [11]. Композиты на основе оксидов металлов и терморасширенного графита активно исследуются на возможность применения в водородной энергетике [12, 13].

Цель работы — оценка влияния модифицирования состава-генератора терморасширенного графита оксидами металлов и оксидом кремния на его физико-химические свойства, в том числе сорбционное пространство.

Экспериментальная часть

Образец сравнения состава-генератора терморасширенного графита представляет собой смесь предварительно высушенных при 80°C в течение 4 ч магниевых порошков марки МПФ-4 (ООО «Новосвердловская металлургическая компания»), фторопласта-4 марки ПН-40 («ООО «ГалоПолимер») и интеркалированного графита (Tianjin E-long IMP&EXP CO., LTD) и не содержит модифицирующей добавки. Согласно литературным данным, температура вспышки системы магний–фторопласт может достигать 3600–3800 К [14].

В качестве модифицирующих добавок использовали Fe_2O_3 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), Al_2O_3 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), SiO_2 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), Cr_2O_3 (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»); массовая доля добавок составляла 10% от массы образца сравнения. Смесь компонентов помещали в фарфоровую чашку, тщательно перемешивали, реакцию инициировали нихромовой спиралью марки Х20Н80 диаметром 0.8 мм, погруженной в состав на глубину 1.5 см.

Поскольку длительность реакции составляет не более 15 с, оценку влияния модифицирующих добавок осуществляли по структуре и газосорбционным свойствам полученных терморасширенных графитов.

Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа с рентгенофлуоресцентной приставкой Hitachi S 3400 N.

Параметры пористой структуры терморасширенного графита определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) с использованием быстродействующего анализатора сорбции газов Quantachrome NOVA 1200e. Расчет параметров проводили с использованием программного обеспечения NovaWin. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Предельный объем адсорбционного пространства, объем и полуширину щели микропор, а также характеристическую энергию адсорбции определяли с использованием уравнения Дубинина–Радускевича. Объем мезопор вычисляли по разности между предельным объемом сорбционного пространства и объемом микропор по Дубинину–Радускевичу. Объем макропор находили как разницу между значениями показателей суммарного объема пор по воде и предельного объема адсорбционного пространства. Погрешность метода составляет 3%, различие полученных данных превышает эту величину и не сводится к погрешности.

Обсуждение результатов

При модифицировании состава-генератора терморасширенного графита оксидами Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и SiO_2 задержек в воспламенении отмечено не было. Определены насыпные плотности образцов ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$): для образца сравнения — 7.90, для модифицированных образцов соответственно: с Fe_2O_3 — 6.19, с Al_2O_3 — 5.92, с SiO_2 — 7.40, с Cr_2O_3 — 5.52.

Согласно данным электронной микроскопии, структура терморасширенных графитов, полученных в составах с добавлением Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , является характерной для этого материала, «червячной» (рис. 1, а–г) [15]. Образцы терморасширенного графита, полученного с добавлением Fe_2O_3 , характеризуются развитой рыхлой структурой поверхности, диаметр пор составляет 20–50 мкм (рис. 2, а). Для образцов терморасширенного графита, полученных с добавлением SiO_2 , характерна «позвонковая» структура с глубокими поперечными каньонами (рис. 2, б), морфология поверхности слоистая, аморфная, размер

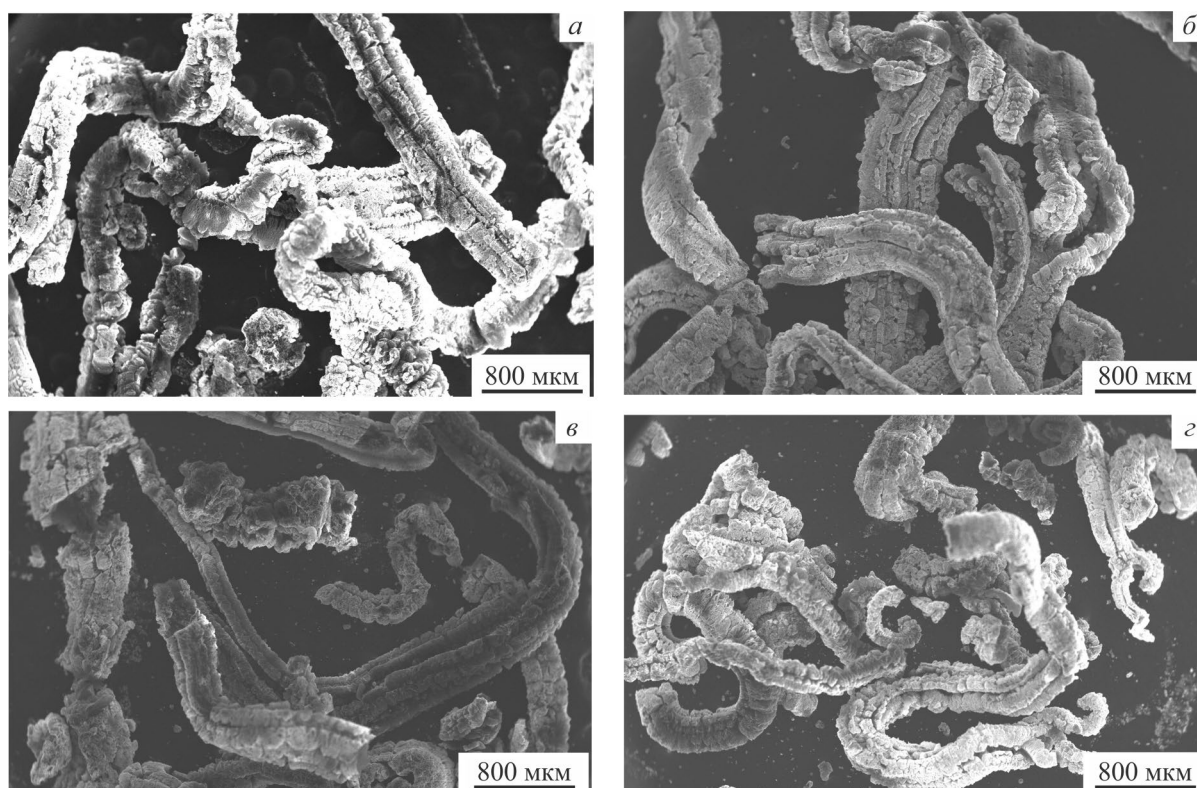


Рис. 1. Микрофотографии образцов терморасширенного графита, полученных с добавлением Fe_2O_3 (а), Al_2O_3 (б), SiO_2 (в), Cr_2O_3 (г).

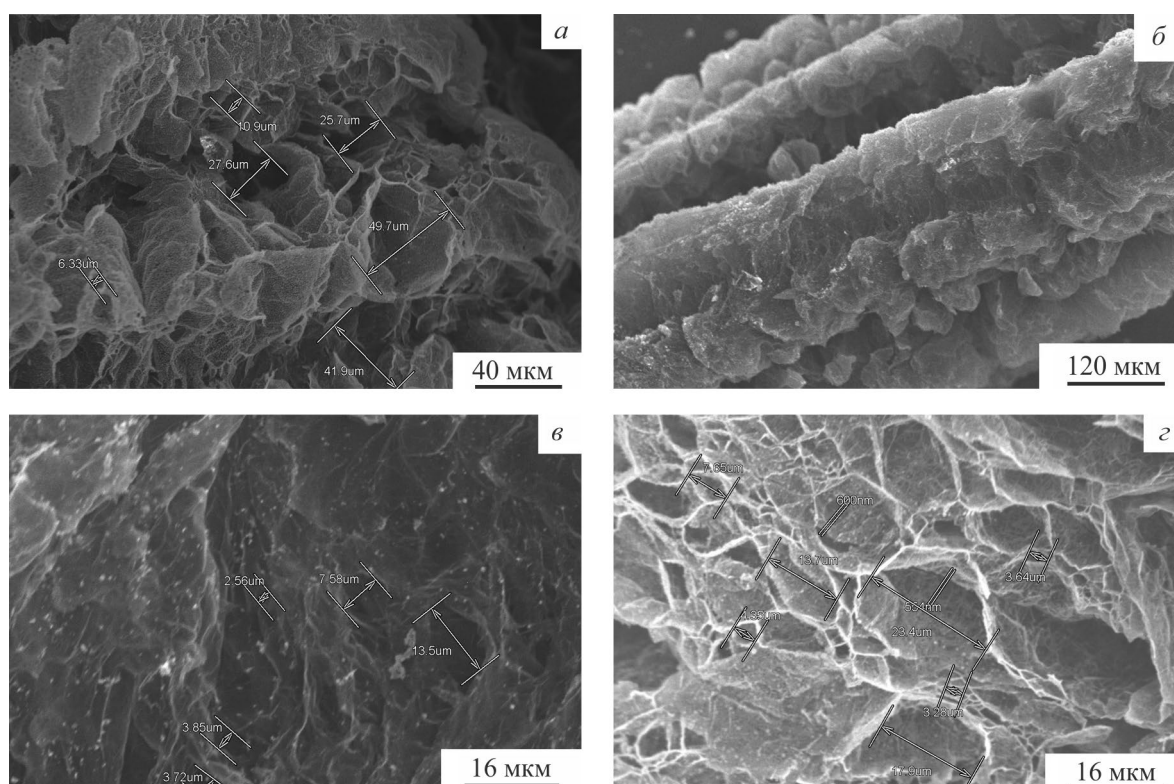


Рис. 2. Морфология поверхности и размер пор образцов терморасширенного графита, полученных с добавлением Fe_2O_3 (а), SiO_2 (б, в), Cr_2O_3 (г).

Таблица 1

Элементный состав в произвольно выбранной точке поверхности образцов терморасширенного графита, модифицированных Fe₂O₃ и SiO₂

Элемент	Терморасширенный графит	
	модифицированный Fe ₂ O ₃	модифицированный SiO ₂
Fe	5.51	—
Mg	11.71	29.49
C	47.04	42.42
F	32.30	9.24
O	3.44	13.48
Si	—	5.37

Примечание. «—» — содержание элемента в данном образце не определялось.

Таблица 2

Элементный состав инородных включений на поверхности образцов терморасширенного графита, модифицированных Cr₂O₃ и SiO₂

Элемент	Терморасширенный графит	
	модифицированный Cr ₂ O ₃	модифицированный SiO ₂
Cr	66.48	—
Mg	10.25	2.22
C	9.53	20.19
F	—	4.37
O	13.74	43.34
Si	—	29.88

Примечание. «—» — содержание элемента в данном образце не определялось.

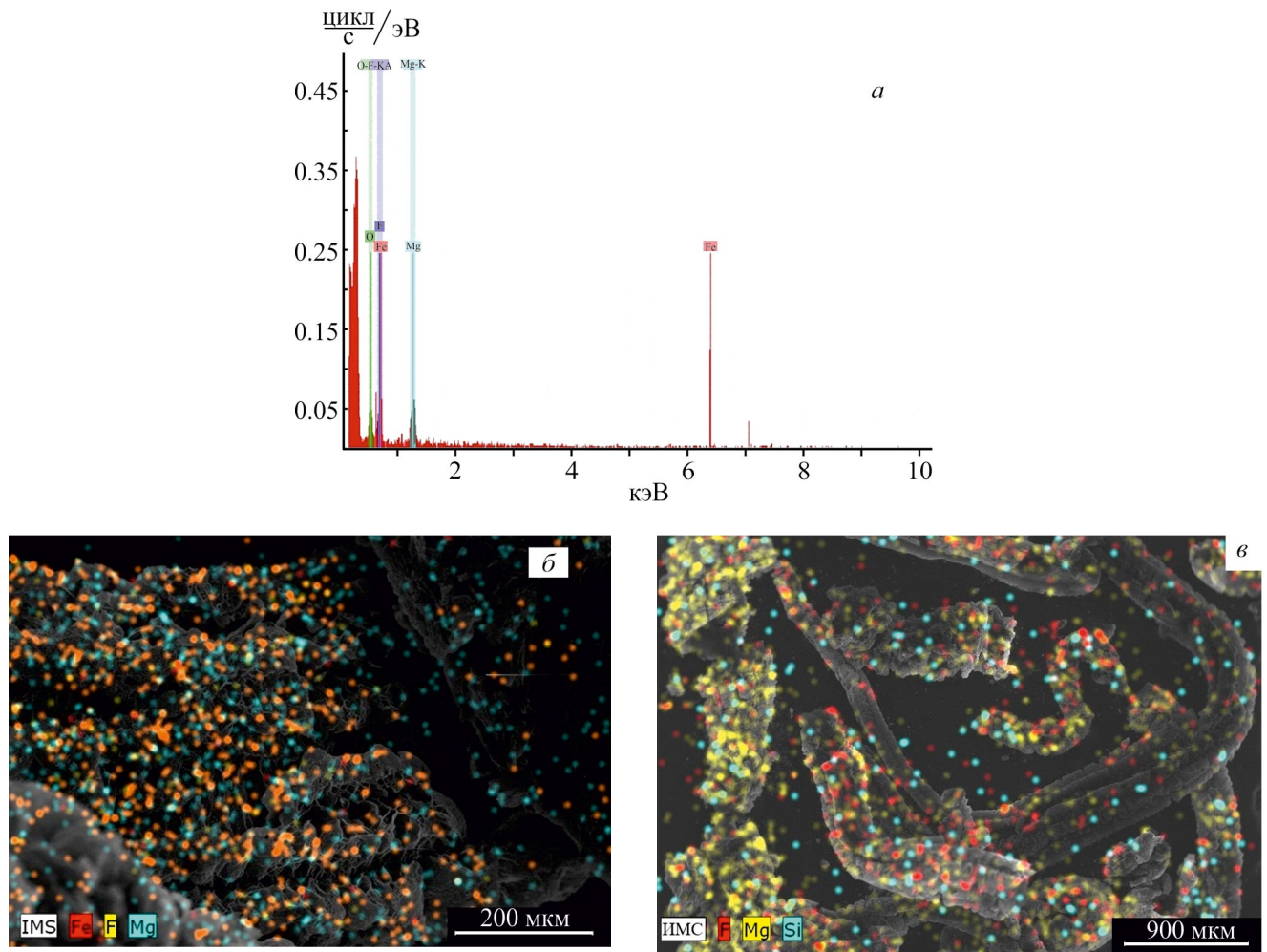


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный спектр и карты элементного состава для образцов терморасширенного графита, модифицированных Fe₂O₃ (а, б) и SiO₂ (е).

пор поверхности составляет 2–15 мкм (рис. 2, *в*), что в 2–3 раза меньше, чем в случае модифицирования Fe_2O_3 . В случае с добавлением Cr_2O_3 морфология поверхности «сетчатая», на поверхности образца присутствуют два типа пор размером 3–10 и 20–30 мкм (рис. 2, *з*).

В рентгенофлуоресцентном спектре образца терморасширенного графита, модифицированного Fe_2O_3 (рис. 3, *а*), присутствует пик, соответствующий атомам железа, что позволяет сделать вывод об эффективном внедрении его соединений в структуру графита. Высокая степень совпадения положений атомов железа, магния и фтора на карте химического состава говорит о том, что металлы присутствуют в образце преимущественно в виде фторидов, в меньшей степени — оксидов и, возможно, карбидов, при этом атомы железа распределены по всей поверхности (рис. 3, *б*). Некоторое содержание кислорода обусловлено присутствием воздуха.

Рентгенофлуоресцентный анализ кремнийсодержащего образца затруднен тем, что кремний входит в состав подложки, на которой размещен образец, в связи с чем на карте элементного состава атомы кремния распределены и вне образца (рис. 3, *в*). Интенсивный пик атомов кремния, характерный для обзорного спектра образца в целом, учитывающего также и состав фрагментов подложки, заметно уменьшается на спектре произвольно выбранного участка поверхности образца графита, в произвольно выбранной точке поверхности содержание кремния составляет 5.37% (табл. 1), что свидетельствует о присутствии атомов кремния.

В спектрах образцов, полученных с добавлением Al_2O_3 и Cr_2O_3 , пики алюминия и хрома отсутствуют, массового равномерного внедрения указанных атомов в структуру образца не произошло. Повышенное содержание атомов кремния и хрома характерно для небольших ярко выраженных инородных включений

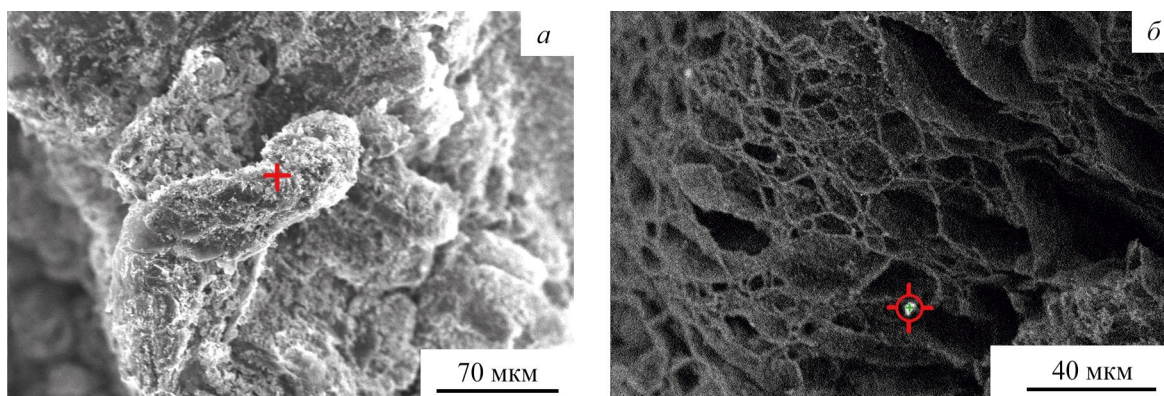


Рис. 4. Инородные включения на поверхности терморасширенного графита, модифицированного SiO_2 (*а*) и Cr_2O_3 (*б*). Красным обозначены фрагменты поверхности, для которых определен элементный состав.

Таблица 3

Характеристика пористой структуры образцов терморасширенного графита

Параметр	Модифицирующая добавка				
	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Cr_2O_3	образец сравнения (без добавок)
Удельная площадь поверхности по Брунауэру–Эммету–Теллеру, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	30.7	31.0	28.2	32.2	37.07
Предельный объем сорбционного пространства, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.101	0.113	0.086	0.131	0.082
Объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.011	0.011	0.010	0.012	0.013
Полуширина щели микропор, нм	0.76	0.77	0.75	0.75	0.77
Характеристическая энергия адсорбции, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	17.180	16.990	17.371	17.445	16.810
Объем мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.090	0.102	0.076	0.119	0.069
Доля микропор, %	89.1	90.3	88.4	90.8	84.1

(рис. 4), вероятно представляющих собой частицы SiO_2 и Cr_2O_3 , причем для последнего количество включений ничтожно (табл. 2).

Синтезированные образцы терморасширенного графита характеризуются схожими значениями параметров пористой структуры, сопоставимыми с таковыми для образца, полученного без модифицирующих добавок, при этом после модифицирования оксидами (железа, алюминия, хрома) наблюдается увеличение объема сорбционного пространства и небольшое снижение площади удельной поверхности (табл. 3).

Выводы

Показано, что модифицирование состава-генератора терморасширенного графита оксидами металлов (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Cr_2O_3) приводит к увеличению предельного объема адсорбционного пространства синтезированных образцов, причем при использовании оксида кремния указанного эффекта не наблюдается. При добавлении Fe_2O_3 осуществляется равномерное внедрение атомов металла в структуру поверхности продукта. Выход терморасширенного графита при внесении в состав модифицирующих добавок не снижается, насыпные плотности полученных образцов существенно не изменились. Добавление оксида кремния к составу-генератору существенно снижает образование плотных сгустков и увеличивает рассыпчатость полученного терморасширенного графита.

Финансирование работы

Исследование проведено при финансовой поддержке Минобрнауки России, проект FSNM-2023-0004 «Водородная энергетика. Материалы и технология хранения, транспортировки и применения водорода и водородсодержащих смесей».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Бердников Роман Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8143-1264>

Хименко Людмила Леонидовна, д.т.н., доцент, зав. кафедрой «Технология полимерных материалов и порохов» Пермского национального исследовательского политехнического университета

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-4251-6212>

Котельников Сергей Александрович, к.т.н., доцент кафедры «Технология полимерных материалов и порохов» Пермского национального исследовательского политехнического университета

ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-4129-0358>

Исаев Олег Юрьевич, директор, ООО «СИЛПР»

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-5540-0009>

Список литературы

- [1] Грязнов В. М., Ермилова М. М., Заводченко С. И., Орехова Н. В. Проницаемость некоторых металлополимерных мембран для водорода // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 3. С. 325–329.
- [2] Задорожный М. Ю., Стругова Д. В., Геодакян К. В., Олифирова Л. К. Водородсорбционные свойства интерметаллического соединения TiFe с нанесенным защитным полимерным покрытием // Совр. проблемы науки и образования. 2013. № 5. С. 680–688. <https://www.elibrary.ru/trjzzv>
- [3] Солдатов А. П. Некаталитическое гидрирование нафталина в наноразмерных мембранных реакторах с аккумулированным водородом и регулируемое изменение объема их реакционной зоны // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 5. С. 897–902. <https://doi.org/10.7868/S0044453717050259>
[Soldatov A. P. Noncatalytic hydrogenation of naphthalene in nanosized membrane reactors with accumulated hydrogen and controlled adjustment of their reaction zone volumes // Phys. Chem. Nanoclusters Nanomaterials. 2017. V. 91. P. 931–935. <https://doi.org/10.1134/S0036024417050235>].
- [4] Чесноков Н. В., Кузнецов Б. Н., Микова Н. М., Дроздов В. А. Сорбционные свойства композитов на основе терморасширенного графита // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2006. Т. L. № 1. С. 75–79. <https://www.elibrary.ru/htuukn>
- [5] Shim J.-H., Park M., Lee Y. H., Kim S., Im Y. H., Suh J.-Y., Cho Y. W. Effective thermal conductivity of MgH_2 compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. V. 39. N 1. P. 349–355. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.092>
- [6] Atalmis G., Sattarkhanov K., Demiralp M., Kaplan Y. The effect of expanded natural graphite added at different ratios of metal hydride on hydrogen storage amount and reaction kinetics // Int. J. Hydrog. Energy. 2024. V 51. Part D. P. 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.124>
- [7] Singh U. R., Bhogilla S. Performance analysis of LaNi_5 added with expanded natural graphite for hydrogen storage system // Int. J. Hydrog. Energy. 2023. V. 48. N 56. P. 21466–21475. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.05.244>

- [8] *Malas A., Das Ch. K.* Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 699. P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.232>
- [9] *Бердников Р. А., Хищенко Л. Л., Минченко Л. А., Ильин А. Н., Исаев О. Ю.* Влияние состава пиротехнической смеси на сорбирующую способность терморасширенного графита, полученного методом термоудара // *Вестн. Перм. нац. исслед. политех. ун-та. Аэрокосмическая техника.* 2022. № 71. С. 129–136. <https://www.elibrary.ru/usmmlq>
- [10] *Скурихин А. А., Ершова Т. В., Юдина Т. Ф.* Влияние модифицирования окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов на их структуру // *Химия и хим. технология.* 2008. Т. 51. №. 10. С. 87–89. <https://www.elibrary.ru/jkejv>
- [11] *Nemanič V.* Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation // *Nucl. Mater. Energy.* 2019. V. 19. P. 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.001>
- [12] *Yan G., Zhang X., Wei L., Lou A., Liu Y., Wang Sh., Zhao N., Li Q.* Study on the effects of nano-copper addition on the properties of epoxy resin/graphite composite bipolar plates // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2024. V. 69. P. 576–585. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.026>
- [13] *Murugan P., Nagarajan R. D., Brahmari H., Shetty B. H., Govindasamy M., Sundramoorthy A. K.* Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors — a review // *Nanoscale Advances.* 2021. V. 3. N 22. P. 6294–6309. <https://doi.org/10.1039/D1NA00109D>
- [14] *Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Леонов А. В., Долгобородов А. Ю., Воробьева Г. А., Сивак М. В., Перменов Д. Г.* Дефектная структура и реакционная способность механоактивированных энергетических композитов магний/фторопласт // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 2. С. 225–237. <https://www.doi.org/10.7868/S0023291215020184>
- [15] *Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., Леонов А. В., Долгобородов А. Ю., Воробьева Г. А., Сивак М. В., Перменов Д. Г.* Defective structure and reactivity of mechanoactivated magnesium/fluoroplastic energy-generating composites // *Colloid J.* 2015. V. 77. P. 213–225. <https://doi.org/10.1134/S1061933X15020180>
- [15] *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и родственные наноформы углерода. М.: Ленанд, 2014. С. 21–22.