

Для цитирования:

Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П., Авдеев В.В. Получение и газотранспортные свойства железосодержащей графитовой фольги. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 25–30.

For citation:

Ivanov A.V., Maksimova N.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. Preparation and gas transport properties of iron-containing graphite foil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 25–30.

УДК 544.03

А.В. Иванов, Н.В. Максимова, А.П. Малахо, В.В. Авдеев

Андрей Владимирович Иванов (✉), Наталья Владимировна Максимова, Виктор Васильевич Авдеев
Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119991
E-mail: key700@mail.ru (✉), maksimova@mail.ru, avdeev@highp.chem.msu.ru

Артём Петрович Малахо

Институт новых углеродных материалов и технологий, Ленинские горы, 1, стр. 11, Москва, Российская Федерация, 119991
E-mail: malakho@yandex.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ
ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ**

Получена железосодержащая графитовая фольга – микропористый графитовый материал, модифицированный α -оксидом железа (III). Состав железосодержащей фазы изучен методом РФА, морфология структуры железосодержащей графитовой фольги исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Измерены значения проницаемостей для водорода и азота модифицированной графитовой фольги с разным содержанием оксида железа (III).

Ключевые слова: железосодержащая графитовая фольга, пенографит, модификация железом, оксид железа, газопроницаемость

A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, A.P. Malakho, V.V. Avdeev

Andrei V. Ivanov (✉), Nataliya V. Maksimova, Victor V. Avdeev
Chemistry Department, Moscow State University, Leninskie Gory, 1-3, Moscow, 119991, Russia
E-mail: key700@mail.ru (✉), maksimova@mail.ru, avdeev@highp.chem.msu.ru

Artem P. Malakho

Institute of New Carbon Materials and Technologies, Leninskie Gory, 1-11, Moscow, 119991, Russia
E-mail: malakho@yandex.ru

PREPARATION AND GAS TRANSPORT PROPERTIES OF IRON-CONTAINING GRAPHITE FOIL

The iron-containing graphite foil, micropore graphite material modified by α -iron (III) oxide, was obtained. The composition of iron-containing phase was investigated by XRD analysis, the morphology of structure of the iron-containing graphite foil was investigated by scanning electron microscopy. The values of hydrogen and nitrogen permeabilities of the modified graphite foil with different content of iron (III) oxide were measured.

Key words: iron-containing graphite foil, foam graphite, iron modification, iron oxide, gas permeability

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, гибкая графитовая фольга (ГФ), получаемая при прессовании пенографита (ПГ) [1, 2], используется для создания уплотнительных материалов [3, 4]. Синтез пенографита происходит в несколько стадий: интеркалирование графита с последующим гидролизом и образованием окисленного графита (ОГ) и последующее вспенивание ОГ при высокой температуре [5]. В зависимости от способа получения и плотности ГФ, существует возможность газотранспорта в графитовой фольге [6, 7], что делает ее перспективным материалом для создания газопроницаемых углеродных мембран. Наиболее известные углеродные мембраны – это углеродные молекулярные сита и адсорбционно-селективные углеродные мембраны [8], но существует и ряд исследований, связанных с газотранспортными свойствами материалов на основе графита [9-11]. Преимуществами материала на основе ГФ являются прочность, способность выдерживать температуру до 450 °С на воздухе, и высокая химическая стойкость в присутствии паров органических веществ, неокисляющих кислот и оснований [4]. Но остается проблема, связанная с достаточно низкой газопроницаемостью ГФ, поэтому актуальной задачей является поиск способов увеличения проницаемости путем модификации ГФ оксидами металлов. Возможность введения железосодержащей фазы [12, 13] и вышеперечисленные преимущества, такие как химическая и термическая устойчивость, также делает перспективным создание каталитических слоев на основе железосодержащей ГФ, например, для каталитического восстановления оксида азота (IV) [14]. Таким образом, целью настоящей работы стало исследование влияния оксида железа, введенного в графитовую фольгу, на ее газотранспортные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение графитовой фольги (ГФ), содержащей α -Fe₂O₃, проводилось в три стадии. На первой стадии осуществлялась пропитка окисленного графита (ОГ), полученного путем гидролиза нитрата графита III ступени [15], в водных растворах FeCl₃ с концентрацией 5, 10, 15 и 35 масс% в соотношении m(ОГ):m(раствор) = 1:2 при перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. После этого образцы ОГ были высушены при 60 °С в течение 5 ч. На второй стадии было осуществлено терморасширение полученного ОГ, пропитанного раствором FeCl₃, в результате термоудара при 1000 °С в течение 10 с. Терморасширение проводилось в муфельной печи, предварительно нагретой до 1000 °С, в воздушной атмосфере. Далее определяли объем (V_{ПГ}) и массу (m_{ПГ}) получившегося пенографита и рассчитывали насыпную плотность (d, г/л): $d = m_{ПГ}/V_{ПГ}$. На третьей стадии была получена железосодержащая графитовая фольга путем прессования пенографита до толщины 0,6 мм и плотности 1 г/см³. В дальнейшем образцы ГФ, полученные на основе ОГ, пропитанного в 5, 10, 15 и 35% растворе FeCl₃, обозначаются соответственно как GF-Fe-5, GF-Fe-10, GF-Fe-15 и GF-Fe-35. В тех же условиях была получена ГФ без железосодержащей фазы (образец GF).

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом РФА на дифрактометре Thermo ARL X'TRA (излучение CuK_α, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, геометрия Брэгг-Брентано, полупроводниковый детектор Peltier) в диапазоне углов 5-90 ° с шагом 2°/мин.

Определение массового содержания α -оксида железа (III) выполняли методом гравиметрии. Для этого образцы железосодержащей графитовой фольги массой ~ 0,2-0,5 г помещали в тигель и выдерживали в атмосфере воздуха при 900 °С до полного выгорания углерода. Затем определяли массу несгораемого остатка α -Fe₂O₃ и рассчитывали его содержание в образце по сле-

дующей формуле:

$$\omega(Fe) = \frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{ГФ}} \cdot 100\%,$$

где $m_{ГФ}$ – масса железосодержащей графитовой фольги, $m_{Fe_2O_3}$ – масса оксида железа (III).

Морфология полученных образцов и их элементный состав были исследованы методом СЭМ и EDX на электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMU при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Измерение газопроницаемости ГФ для водорода и азота проводилось на мембранной диффузионной ячейке. Поток исследуемого газа (H_2 , N_2) подавался над поверхностью графитовой фольги (надмембранное пространство); газ, прошедший через ГФ, смешивался с газом-носителем (He) в подмембранном пространстве. Концентрация прошедшего газа в смеси с газом-носителем определялась с помощью газового хроматографа. Проницаемость Q [$л/(м^2 \cdot ч \cdot атм)$] рассчитывалась следующим образом:

$$Q = \frac{J \cdot c_i}{A \cdot p_{атм} \cdot (c_0 - c_i)}$$

J – поток смеси исследуемого газа и газоносителя, A – площадь ГФ, $p_{атм}$ – атмосферное давление, c_0 – начальная концентрация исследуемого газа над ГФ и c_i – концентрация исследуемого газа в смеси с газом-носителем. При этом идеальная селективность разделения двух газов равна:

$$\alpha = Q(H_2)/Q(N_2),$$

где $Q(H_2)$ и $Q(N_2)$, соответственно, проницаемости одного образца ГФ по водороду и азоту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисленный графит – нестехиометрический аддукт, фазовый состав которого представлен смесью графита и высших ступеней нитрата графита, в межкристаллитных областях которого содержатся молекулы азотной кислоты и воды. Также ОГ содержит на своей поверхности различные кислородсодержащие группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные. Данные группы, а также различные дефекты на поверхности ОГ являются центрами сорбции соли железа [16].

На первой стадии получения железосодержащей графитовой фольги было осуществлено нанесение соединений железа на поверхность окисленного графита методом пропитки. Пропитка осуществлялась в водном растворе хлорида железа (III) с концентрацией 5, 10, 15 и 35%. Нанесение водных растворов хлорида железа различной концентрации позволяет варьировать содержание железа в ОГ и, соответственно, максималь-

ное содержание железа достигается при использовании растворов с большей концентрацией.

Метод пропитки характеризуется равномерным нанесением соли железа на поверхность ОГ. Методом сканирующей электронной микроскопии показано (рис. 1а), что хлорид железа (III) находится на дефектах и на торцевых областях кристаллов графита, где располагается наибольшее количество кислородсодержащих групп. Методом EDX было подтверждено, что железосодержащая фаза ОГ представлена хлоридом железа, а также, возможно, частично гидролизированным хлоридом железа, т.к. на энергетическом спектре наблюдаются рефлексы, относящиеся к атомам железа и хлора (рис. 1а).

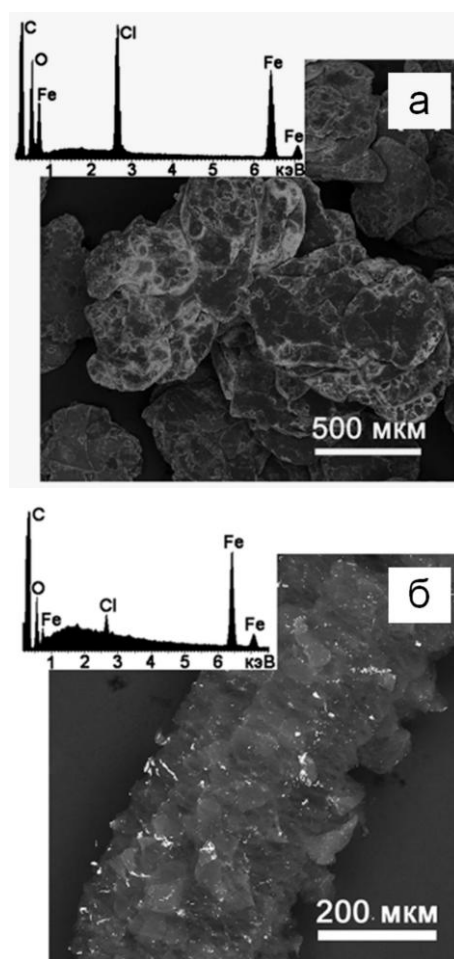


Рис. 1. Изображения СЭМ и EDX-спектры образцов окисленного графита, пропитанного в водном растворе $FeCl_3$ (а) и железосодержащего пенографита (б)

Fig. 1. SEM images and EDX spectra of the samples of oxidized graphite impregnated in the water solution of $FeCl_3$ (a) and iron-containing foam graphite (b)

Для получения высокопористого железосодержащего пенографита пропитанный ОГ был вспенен в результате термоудара при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в

течение 10 с. Насыпная плотность полученных образцов не зависела от содержания железа и составляла примерно 3,5 г/л.

В результате терморасширения объем ОГ многократно увеличивается с образованием червеобразной структуры пенографита. Известно, что хлорид железа (III) при высокой температуре разлагается до α -Fe₂O₃ [17]:



Полученный α -Fe₂O₃ располагался на дефектах частиц пенографита (рис. 16). EDX-анализом подтверждено присутствие атомов железа. Также на энергетическом спектре наблюдалось присутствие небольшого количества хлора, что, вероятно, связано с содержанием в полученном ПГ небольшого количества неразложившегося FeCl₃, либо промежуточного продукта терморазложения хлорида железа – FeOCl [17].

Благодаря своей макропористой структуре, ПГ способен прессоваться без какого-либо связующего при комнатной температуре, т.е. для получения ГФ не требуется химической либо термической обработки, и качественный и количественный состав железосодержащей фазы при прессовании остается неизменным. Меняется только пористая структура графитового материала: происходит переход от макропористой структуры ПГ к микропористой структуре ГФ. Плотность полученных образцов ГФ составляла 1 г/см³.

Структура полученной железосодержащей графитовой фольги была исследована методом РФА (рис. 2). Помимо двух характеристических пиков фазы графита для образцов железосодержащей ГФ, полученных на основе ОГ, пропитанного в 5, 10 и 15% растворе FeCl₃ (соответственно, образцы GF-Fe-5, GF-Fe-10, GF-Fe-15), на рентгенограмме наблюдались только самые интенсивные пики, относящиеся к α -Fe₂O₃. Для образца GF-Fe-35 наблюдался уже ряд характеристических пиков, относящихся к α -Fe₂O₃ (рис. 2).

Для количественного определения α -Fe₂O₃ был использован метод гравиметрии. Содержание α -Fe₂O₃ увеличивалось при увеличении концентрации исходного пропиточного раствора FeCl₃ от 0,6 до 9,4 масс% (таблица).

На первых этапах прессования пенографита происходит сближение червеобразных частиц ПГ и постепенное сокращение макропор. На последующих этапах происходит деформация частиц пенографита с образованием микропористой

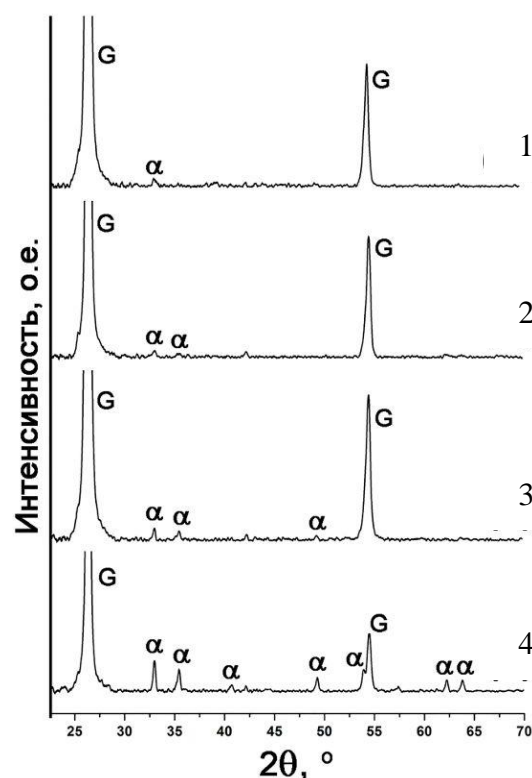


Рис. 2. Рентгенограммы образцов железосодержащей графитовой фольги: GF-Fe-5 (1), GF-Fe-10 (2), GF-Fe-15 (3) и GF-Fe-35 (4). G – фаза графита, α – фаза α -Fe₂O₃
Fig. 2. X-ray patterns of the samples of iron-containing graphite foil: GF-Fe-5 (1), GF-Fe-10 (2), GF-Fe-15 (3) и GF-Fe-35 (4). G – phase of graphite, α – phase of α -Fe₂O₃

Таблица
Содержание оксида железа (III), проницаемости и значения идеальных селективностей железосодержащей ГФ

Table. Content of iron (III) oxide, permeabilities and values of ideal selectivity of the iron-containing graphite foil

Образец	$\omega(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, масс. %	$Q(\text{H}_2)$, л/(м ² ·ч·атм)	$Q(\text{N}_2)$, л/(м ² ·ч·атм)	α ($\alpha_{\text{теор}} = 3,7$)
GF	0	30,7	9,0	3,4
GF-Fe-5	0,6	77,8	22,0	3,5
GF-Fe-10	1,3	81,3	24,0	3,4
GF-Fe-15	1,7	86,6	25,0	3,5
GF-Fe-35	9,4	88,8	26,5	3,4

структуры графитовой фольги [1]. На данном этапе происходит взаимная адгезия частиц ПГ. α -Fe₂O₃ по ходу прессования находится на стыках частиц ПГ (рис. 3а, б) При формировании ГФ частицы α -Fe₂O₃, не превышающие 10 мкм, образуют продолжительные агломераты, как видно на изображении СЭМ (рис. 3в). Адгезия между графитом и α -Fe₂O₃ слабее, что позволяет молекулам газа проникать в полости на границах фит - Fe₂O₃. Это приводит к увеличению микропористости ГФ и увеличению количества открытых и сквозных пор даже при малом содержании

α -Fe₂O₃, что является причиной значительного увеличения газопроницаемости графитовой фольги.

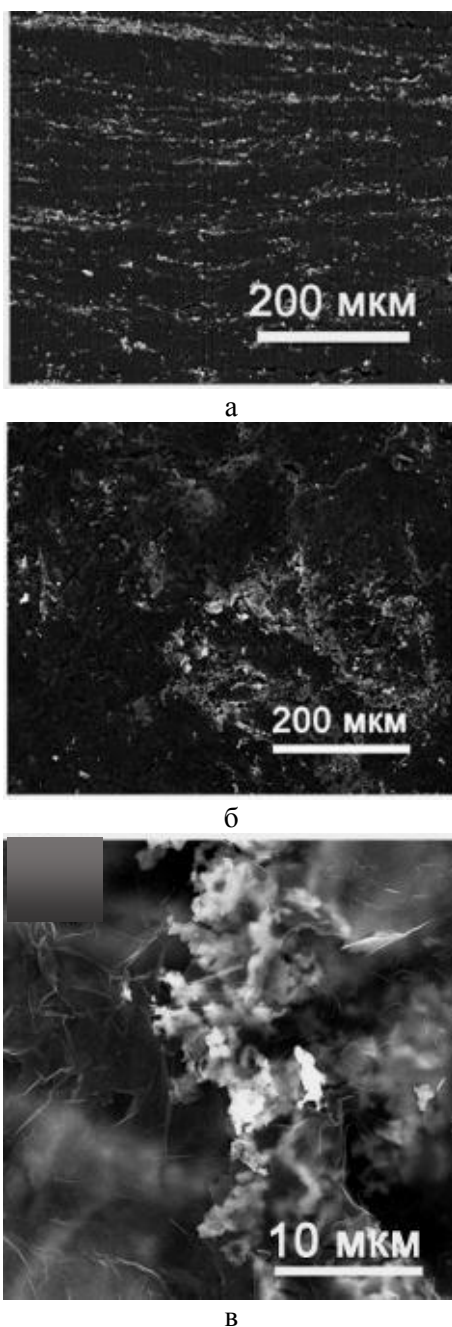


Рис. 3. Срез (а) и поверхность (б) железосодержащей графитовой фольги. Агломерат частиц α -Fe₂O₃ на стыке частиц графита (в)

Fig. 3. The section (a) and the surface (б) of the iron-containing graphite foil. The agglomerate of α -Fe₂O₃ particles in the junction of graphite particles (в)

При увеличении содержания железа в ГФ проницаемость водорода увеличивалась в 2,8 раза, а азота - в 3 раза по сравнению с ГФ, полученной в тех же условиях без введения железосодержащей

фазы (GF). При этом происходит увеличение проницаемости по водороду (от 77,8 до 88,8 л/(м²·ч·атм)) и по азоту (от 22,0 до 26,5 л/(м²·ч·атм)) при увеличении содержания α -Fe₂O₃ в ГФ от 0,6 до 9,4% (таблица и рис. 4). При этом идеальная селективность α , отношение проницаемостей двух газов, всех образцов составляла примерно 3,4-3,5. Данное значение близко к теоретически рассчитанному значению селективности для кнудсеновской диффузии газа через пористое тело. Теоретическая селективность рассчитывается как квадратный корень из отношения молекулярных масс двух газов ($\alpha_{\text{теор}} = (M_{N_2}/M_{H_2})^{1/2} = 3,7$) [9]. Таким образом, на основании полученных значений селективностей для азота и водорода можно предположить, что транспорт данных газов в чистой ГФ и ГФ, модифицированной α -Fe₂O₃, осуществляется по механизму кнудсеновской диффузии.

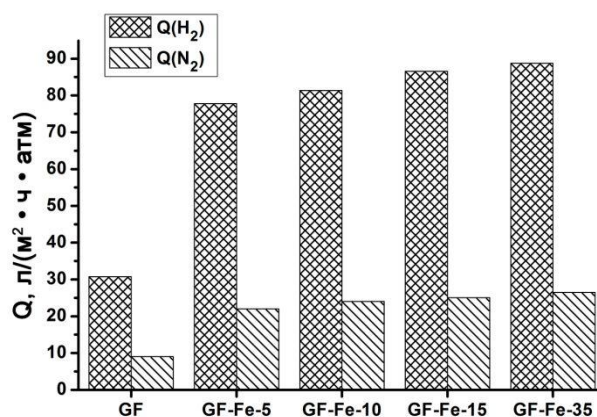


Рис. 4. Проницаемости образцов графитовой фольги с разным содержанием α -Fe₂O₃ для водорода и азота

Fig. 4. Hydrogen and nitrogen permeabilities of the samples of graphite foil with different content of α -Fe₂O₃

ВЫВОДЫ

Образцы графитовой фольги, полученной путем вспенивания ОГ, пропитанного в водных растворах FeCl₃ с различной концентрацией, и последующего прессования ПГ, содержат преимущественно α -Fe₂O₃, что подтверждено методом РФА. При этом содержание α -Fe₂O₃ составляло до 9,4 масс.% при увеличении концентрации исходного пропиточного раствора.

Показано, что α -Fe₂O₃ находится на стыках спрессованных частиц пенографита и пронизывает всю структуру графитовой фольги, создавая дополнительные пути для прохода газа и увеличивая открытую, сквозную пористость, что ведет к значительному увеличению газопроницаемости.

Измерены проницаемости графитовой фольги с разным содержанием железа для водоро-

да и азота. Введение железосодержащей фазы значительно увеличивает проницаемость графитовой фольги по сравнению с немодифицированной ГФ. По значению идеальной селективности разделения водорода и азота можно судить о том, что транспорт газа в ГФ осуществляется посредством кнудсеновской диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Celzard A., Schneider S., Mareche J.F. *Carbon*. 2002. V. 40. P. 2185-2191. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00077-5.
2. Feiyu K., Yong-Ping Z., Hai-Ning Wa, Nishi Y., Inagaki M. *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1575-1581. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00023-4.
3. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. *J. Phys. Chem. Solids*. 2006 V. 67. P. 1202-1204. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.048.
4. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Tendeloo G.V., Ionov S.G. *New Carbon Materials*. 2012. V. 27. P. 12-18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
5. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A., Vlasov I.I., Zhang L. *Carbon*. 2010. V. 48. N 6. P. 1862-1865. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.055.
6. Celzard A., Mareche J.F. *J. Phys.* 2001. V. 13. P. 4387-4403. DOI: 10.1088/0953-8984/13/20/302.
7. Celzard A., Mareche J.F., Perrin A. *Fuel Processing Technology*. 2002. V. 77. P. 467-473. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00091-7.
8. Ismail A.F., David L.I.B. *J. Membr. Sci.* 2001. V. 193. P. 1-18. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00510-5.
9. Kiyoshi T., Namaba T., Yamawaki M. *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 155. P. 230-233. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90245-0.
10. Gabis I.E. *Semiconductors*. 1997. V. 31. P. 110-114. DOI: 10.1134/1.1187091.
11. Schulz A., Steinbach F., Caro J. *J. Membr. Sci.* 2014. V. 469. P. 284-291. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.06.047.
12. Lutfullin M., Shornikova O., Dunaev A., Filimonov D., Schur A., Saidaminov M., Sorokina N., Avdeev V. *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. N 2. P. 252-259. DOI: 10.1557/jmr.2013.384.
13. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. *Carbon*. 2014. V. 66. P. 417-425. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.017.
14. Iwasaki M., Yamazaki K., Shinjoh H. *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 366. P. 84-92. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.06.036.
15. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V. *Inorg. Materials*. 2013. V. 49. N 9. P. 883-888. DOI: 10.1134/S0020168513090161.
16. Zhang K., Dwivedi V., Chi C., Wu J. *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 182. N 1-3. P. 162-168. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.010.
17. Kanungo S.B., Mishra S.K. *J. Therm. Anal.* 1996. V. 46. P. 1487-1500. DOI: 10.1007/BF01979262.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 25.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 25.08.2016