

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Муравьев Александр Дмитриевич

**КОМПОЗИТЫ НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМИ ФАЗАМИ:
НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность 1.4.15. Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., проф. Авдеев Виктор Васильевич

к.х.н. Иванов Андрей Владимирович

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных сокращений.....	5
Список основных обозначений.....	5
Введение	6
1. Обзор литературы	12
1.1. Графит.....	12
1.2. Строение интеркалированных соединений графита.....	17
1.2.1. Интеркалированные соединения графита с сильными кислотами Бренстеда	22
1.2.2. Интеркалированные соединения графита с хлоридами металлов триады железа.....	29
1.2.3. Интеркализация соединений благородных металлов в графит.....	46
1.3. Способы получения терморасширенного графита с металлсодержащей фазой.....	49
1.3.1. Нанесение металлсодержащей фазы на поверхность терморасширенного графита	50
1.3.2. Получение металлсодержащего ТРГ путем термообработки прекурсора с солями металлов с последующим восстановлением.....	52
2. Экспериментальная часть.....	59
2.1. Исходные вещества	59
2.2. Методики синтеза.....	59
2.2.1. Методика синтеза нитрата графита.....	60
2.2.2. Методика получения окисленного графита и получения смесей ОГ с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и меламинам.....	60
2.2.3. Методика синтеза интеркалированных соединений графита с FeCl_3	61
2.2.4. Методика синтеза интеркалированных соединений графита с CoCl_2 и NiCl_2 и тройных ИСГ с $\text{FeCl}_3/\text{CoCl}_2$ и $\text{FeCl}_3/\text{NiCl}_2$	63
2.2.5. Методика синтеза интеркалированных соединений графита с H_2PtCl_6 и HAuCl_4	64

2.2.6. Методика обработки ИСГ с хлоридами жидким аммиаком, метиламином и этиламином	64
2.2.7. Методика получения терморасширенного графита с металлсодержащими фазами	65
2.3. Методы исследования	66
2.3.1. Рентгенофазовый анализ	66
2.3.2. Мессбауэровская спектроскопия	66
2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия	66
2.3.4. Просвечивающая электронная микроскопия	66
2.3.5. Оптическая микроскопия	67
2.3.6. Термогравиметрический анализ	67
2.3.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния	67
2.3.8. Определение состава тройных ИСГ-FeCl ₃ -MCl ₂ (M = Co, Ni)	67
2.3.9. Определение содержания металлической фазы в образцах композитов ТРГ/Ме	68
2.3.10. Магнитные измерения	69
2.3.11. Определение сорбционной емкости композитов ТРГ/Ме	69
3. Результаты и обсуждение	71
3.1. Получение композитов терморасширенного графита с металлсодержащими фазами путем термообработки смеси окисленного графита, нитратов Fe (III), Co (II), Ni (II) и меламина	71
3.1.1. Железосодержащий ТРГ, полученный из смесей ОГ/Fe(NO ₃) ₃ /меламин	71
3.1.2. ТРГ, содержащий металлические Co, Ni, и твердые растворы Fe/Co, Fe/Ni, полученный из смесей ОГ/M(NO ₃) ₂ /меламин и ОГ/M(NO ₃) ₂ /Fe(NO ₃) ₃ /меламин (M = Co, Ni)	82
3.1.3. Магнитные и сорбционные свойства композитов ТРГ с металлсодержащими фазами, полученных из смесей окисленного графита, нитратов Fe (III), Co (II), Ni (II) и меламина	90
3.2. Получение композитов ТРГ с металлсодержащими фазами путем термообработки интеркалированных соединений графита с хлоридами Fe (III), Co (II), Ni (II), обработанных жидким аммиаком и алкиламинами	93

3.2.1. Железосодержащий ТРГ, полученный из ИСГ-FeCl ₃ , обработанных жидким NH ₃ и алкиламинами.....	93
3.2.2. ТРГ, содержащий металлические Co, Ni, и твердые растворы Fe/Co, Fe/Ni, полученный из ИСГ-MCl ₂ и ИСГ-FeCl ₃ -MCl ₂ (M = Co, Ni), обработанных жидким NH ₃ и метиламином	121
3.2.3. Магнитные и сорбционные свойства композитов ТРГ с металлсодержащими фазами путем термообработки интеркалированных соединений графита с хлоридами Fe (III), Co (II), Ni (II), обработанных жидким аммиаком и алкиламинами	138
3.3. Получение композитов ТРГ с золотом и платиной путем термообработки интеркалированных соединений графита с H ₂ AuCl ₄ и H ₂ PtCl ₆ .	143
4. Основные результаты и выводы	156
Список цитируемой литературы	158

Список основных сокращений

ИСГ – интеркалированное соединение графита;
ИСГХМ – интеркалированное соединение графита с хлоридом металла;
КСГ – ковалентные соединения графита;
НГ – нитрат графита;
БСГ – бисульфат графита;
ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит;
ОГ – окисленный графит;
ТИСГ – тройное интеркалированное соединение графита;
ТРГ – терморасширенный графит;
ТРГ/Ме – композит терморасширенного графита с металлической фазой;
РФА – рентгенофазовый анализ;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;
ТГ – термогравиметрический анализ;
КР – спектроскопия комбинационного рассеяния;
ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

Список основных обозначений

d – насыпная плотность (г/л);
 d_i – межплоскостное расстояние (Å);
 S – сорбционная емкость (г/г);
 μ – вязкость (мПа·с);
 ρ – плотность (г/см³);
 IS – изомерный сдвиг (мм/с);
 QS – квадрупольное расщепление (мм/с);
 M – намагниченность (эме/г);
 H – напряженность магнитного поля (кЭ).

Введение

Технологический прогресс в области получения углеродных материалов продолжается, что приводит к постоянному расширению их ассортимента, благодаря разработке инновационных методов синтеза и совершенствованию существующих производственных процессов. За последние десятилетия были разработаны способы получения различных углеродных материалов, начиная с углеродных волокон, высокоориентированного пиролитического графита, искусственного алмаза и заканчивая фуллеренами, углеродными нанотрубками, графеном и его малослойными формами [1]. Немаловажное значение играет и развитие новых способов синтеза различных соединений углерода, таких как допированные графены и углеродные нанотрубки [2], оксиды графена и интеркалированные соединения графита (ИСГ) [3,4]. Для синтеза и дальнейшей переработки ИСГ созданы масштабные технологические цепочки, включающие интеркалирование очищенного природного чешуйчатого графита сильными кислотами Бренстеда, промывку водой с образованием окисленного («терморасширяющегося») графита (ОГ) и его термообработку, позволяющую получить терморасширенный графит [4,5].

Терморасширенный графит (ТРГ) – это углеродный материал, обладающий низкой насыпной плотностью (менее 10 г/л), крайне высокой макропористостью (до 99 %) и сравнительно развитой удельной поверхностью (до 250 м²/г), которые позволяют получать изделия различной формы и плотности путем его прессования или прокатки [5,6]. Кристаллическая структура ТРГ аналогична структуре исходного графита, благодаря чему спрессованные материалы на его основе обладают высокой термической и химической инертностью, что в сочетании с гибкостью и упругостью позволило использовать их в качестве высокотемпературных уплотнений.

Другие перспективные направления применения ТРГ открывает его модификация различными металлсодержащими фазами. Среди них можно выделить получение ТРГ/ α -Fe и ТРГ/Fe₃O₄, которые могут применяться в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов с поверхности воды [7]. Существуют работы, в которых композиты ТРГ с нанесенными металлами и сплавами используются для создания защитных экранов от электромагнитного излучения [8].

В каталитических процессах ТРГ выступает в качестве инертной, теплопроводящей подложки, а металл в роли активной каталитической фазы. Уже подтвердили свою эффективность композиты ТРГ/Со для каталитического роста углеродных нанотрубок [9] и в процессах Фишера-Тропша [10]. Помимо этого, рассматривается эффективность композитов ТРГ/Аи для создания электрохимических сенсоров [11] и композитов ТРГ/Рt для использования в топливных элементах в химических источниках тока [12,13]. Одним из препятствий на пути к более широкому использованию таких металлсодержащих композитов является отсутствие масштабируемой технологии их получения.

В основе производства ТРГ лежит непрерывный метод, при котором осуществляется дозирование окисленного графита с потоком газа-носителя в горизонтальную трубчатую печь, нагретую до температуры 600-1000 °С, где ОГ подвергается термическому расширению, в результате которого на выходе получается непрерывный поток ТРГ [4]. Многие известные способы модификации основываются на осаждении из раствора прекурсора образования металлсодержащей фазы непосредственно на поверхность уже полученного ТРГ, после чего он подвергается термообработке, в результате которой из прекурсора образуется та или иная металлсодержащая фаза [8–10]. В альтернативном подходе прекурсор вводится в окисленный графит. В ходе его терморасширения получается ТРГ с нанесенной оксидной фазой, которая может быть подвергнута восстановлению до металла в токе H_2 или CH_4 [7]. Однако из-за низкой насыпной плотности ТРГ, который занимает большой объем при малой массе, как нанесение металлсодержащего прекурсора из жидкой фазы, так и обработка в среде газавосстановителя являются малоэффективными и низкопроизводительными процессами. Более технологичным видится способ, сочетающий в себе стадию терморасширения и восстановления прекурсора до металла, что позволит получать композит ТРГ с металлсодержащей фазой в непрерывном режиме.

В связи с этим создание новых методов синтеза, исключаящих постобработку ТРГ и обеспечивающих получение графита с высокой степенью расширения, на который равномерно нанесены микро- и наночастицы металлсодержащей фазы, становится важной задачей материаловедения.

Цель работы. Установление взаимосвязи между условиями получения композита терморасширенного графита с металлосодержащими фазами, его составом, структурой и физико-химическими свойствами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение металлосодержащего ТРГ по новой схеме, включающей термообработку смеси окисленного графита, нитрата металла (Fe, Co, Ni) и твердого восстановителя (меламина);
2. Получение металлосодержащего ТРГ путем терморасширения интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt), обработанных жидкими аммиаком, метиламином или этиламином;
3. Установление условий получения, влияющих на структуру, состав и размер частиц металлов и сплавов на поверхности ТРГ;
4. Исследование физико-химических свойств полученных композитов ТРГ с металлосодержащей фазой.

Научная новизна

Разработаны новые методы получения железосодержащего терморасширенного графита, используемого в качестве модельной системы, на основе которой *предложены два универсальных подхода* к получению композитов терморасширенного графита с металлосодержащими фазами, представленными металлическим Co, Ni, их твердыми растворами с Fe, а также наноразмерными Au и Pt, которые включают термообработку в инертной атмосфере либо окисленного графита с нитратом металла в присутствии твердого восстановителя, либо интеркалированного соединения графита с хлоридом металла, обработанного жидким аммиаком или алкиламинами.

Показано, что при термообработке смеси окисленный графит/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин образуется терморасширенный графит, содержащий до 90 % α -Fe (и 10 % γ -(Fe,C)), при этом увеличение количества меламина в исходной смеси приводит к образованию карбида железа Fe_3C ; при термообработке смесей ОГ/ $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ /меламин и ОГ/ $\text{M}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) образуется ТРГ, содержащий металлические кобальт, никель и их твердые растворы с железом.

Впервые проведено терморасширение интеркалированных соединений графита с хлоридами FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , обработанных жидкими аммиаком и метиламином, с образованием ТРГ, содержащего металлические $\alpha\text{-Fe}$, Co , Ni ; также были получены сплавы кобальта и никеля с железом на поверхности ТРГ при терморасширении коинтеркалированных ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), обработанных жидкими аммиаком и метиламином. Выявлено, что обработка жидким аммиаком или метиламином ИСГ- FeCl_3 или ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-MCl}_2$ приводит к восстановлению FeCl_3 до FeCl_2 и образованию комплексного соединения, которое при нагревании в инертной атмосфере разлагается и восстанавливается до Fe и его твердых растворов замещения с Co и Ni .

Показана возможность образования микро- и нанодисперсных золота или платины на поверхности ТРГ при терморасширении интеркалированных соединений графита с HAuCl_4 и H_2PtCl_6 и соответствующих ИСГ, обработанных метиламином, что значительно снижает температуру начала терморасширения и приводит к образованию ТРГ с насыпной плотностью до 4 г/л.

Таким образом, разработанные методы позволяют получить терморасширенный графит с низкой насыпной плотностью (от 3 г/л) с нанесенными на его поверхность восстановленными металлами (или их оксидами, карбидами, сплавами), размер частиц которых может варьироваться в широком диапазоне от нескольких нанометров до нескольких сотен нанометров. Установлены условия получения ТРГ и выявлены особенности синтеза, влияющие на структуру и состав металлосодержащей фазы.

Практическая и теоретическая значимость работы

Один из предложенных способов позволяет получить композит ТРГ с нанесенными на его поверхность микро- и ультрадисперсными частицами металлов (Fe , Co , Ni) и их сплавов с железом при термообработке смеси окисленного графита, соответствующего нитрата или смеси нитратов металлов и меламина в инертной атмосфере. В данном случае происходит одновременное терморасширение ОГ, разложение нитрата до оксида ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, NiO , CoO) и его восстановление до металла продуктами разложения меламина. Данный способ совмещает стадии терморасширения и образования металлосодержащей фазы на поверхности ТРГ и не требует какой-либо его постобработки.

Второй метод предусматривает образование ТРГ с металлсодержащей фазой при терморасширении ИСГ с FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , HAuCl_4 , H_2PtCl_6 обработанных жидкими аммиаком или алкиламинами, что позволяет исключить необходимость использования окисленного графита, при получении которого необходимы большие объемы HNO_3 или H_2SO_4 и требуется утилизация значительных количеств промывных вод. Разработанный подход достаточно универсален и позволяет получать композиты ТРГ со многими переходными металлами: Fe, Co, Ni, Au, Pt. При этом получение композитов ТРГ с Au и Pt возможно в атмосфере воздуха и без использования дополнительного восстановителя.

Оба способа масштабируемы и могут быть реализованы на стандартном оборудовании в непрерывном режиме получения металлсодержащего ТРГ с использованием азота в качестве газа-носителя, подающего состав для терморасширения в горизонтальный трубчатый реактор, нагретый до необходимой температуры. Установленная взаимосвязь между условиями синтеза, составом и структурой композитов ТРГ с металлсодержащей фазой позволяет получать материал с заданными свойствами. Данные композиты могут стать основой для разработки новых типов катализаторов и высокочувствительных сенсоров.

На основании полученных в работе данных уточнена изложенная в литературе модель строения комплексов, образующихся при взаимодействии ИСГ- MCl_x с жидкими аммиаком или алкиламинами. Если в реакции участвует ИСГ наиболее заполненной (первой) ступени, то образуется нестехиометрический аддукт, в котором аммиак или его производные оказываются химически связанными с хлоридом металла, находящимся как в межслоевом, так и в межкристаллитном пространстве графита.

Положения, выносимые на защиту

1. Два новых универсальных метода, предложенных в работе, позволяют осуществить синтез низкоплотного терморасширенного графита, содержащего металлические железо, кобальт, никель, их твердые растворы, а также золото и платину, при этом можно управлять составом металлсодержащей фазы и физико-химическими свойствами композита путем изменения условий проведения процесса.

2. Терморасширение смесей окисленный графит/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин в инертной атмосфере азота позволяет получать композиты ТРГ/ Fe , при этом доля α -железа в металлсодержащей фазе композита зависит от количества меламина в исходной смеси; терморасширение смесей $\text{ОГ}/\text{M}(\text{NO}_3)_2$ /меламин и $\text{ОГ}/\text{M}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) позволяет получать композиты ТРГ/ M и ТРГ с твердыми растворами Fe_xM_y .

3. При насыщении интеркалированных хлоридами металлов соединений графита ($\text{ИСГ}-\text{FeCl}_3$, $\text{ИСГ}-\text{MCl}_2$, тройных $\text{ИСГ}-\text{FeCl}_3-\text{MCl}_2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) аммиаком и метиламином образуются нестехиометрические аддукты, представляющие собой графит, в межкристаллитном и межслоевом пространстве которого находится комплекс хлорида металла с NH_3 или CH_3NH_2 ; их последующая термообработка позволяет получать композиты ТРГ/ Fe , ТРГ/ Co , ТРГ/ Ni и ТРГ с твердыми растворами Fe_xM_y .

4. Термообработка $\text{ИСГ}-\text{HAuCl}_4$, $\text{ИСГ}-\text{H}_2\text{PtCl}_6$ и их аддуктов, насыщенных метиламином, приводит к образованию микро- и наноразмерных частиц золота и платины на поверхности углеродного материала, при этом насыщение метиламином позволяет значительно снизить температуру терморасширения ИСГ.

Апробация работы. Результаты работы доложены на 16й и 17й Международных конференциях «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2024, 2025), Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2022, 2023, 2024), 25й Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024). По теме работы также получено 2 патента РФ.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index".

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (224 наименования). Работа изложена на 175 страницах печатного текста и содержит 96 рисунков и 27 таблиц.

1. Обзор литературы

1.1. Графит

Графит – неметаллический, самородный минерал, который представляет собой единственную термодинамически устойчивую при нормальных условиях аллотропную модификацию углерода. Известны только три типа полиморфа углерода, состоящих исключительно из атомов, которые представляют одну и ту же гибридизацию валентных орбиталей: алмаз, состоящий из sp^3 -гибридизованного углерода; графит, состоящий из sp^2 -гибридизованного углерода и карбин, состоящий из sp -гибридизованного углерода (**рисунок 1**) [14,15].

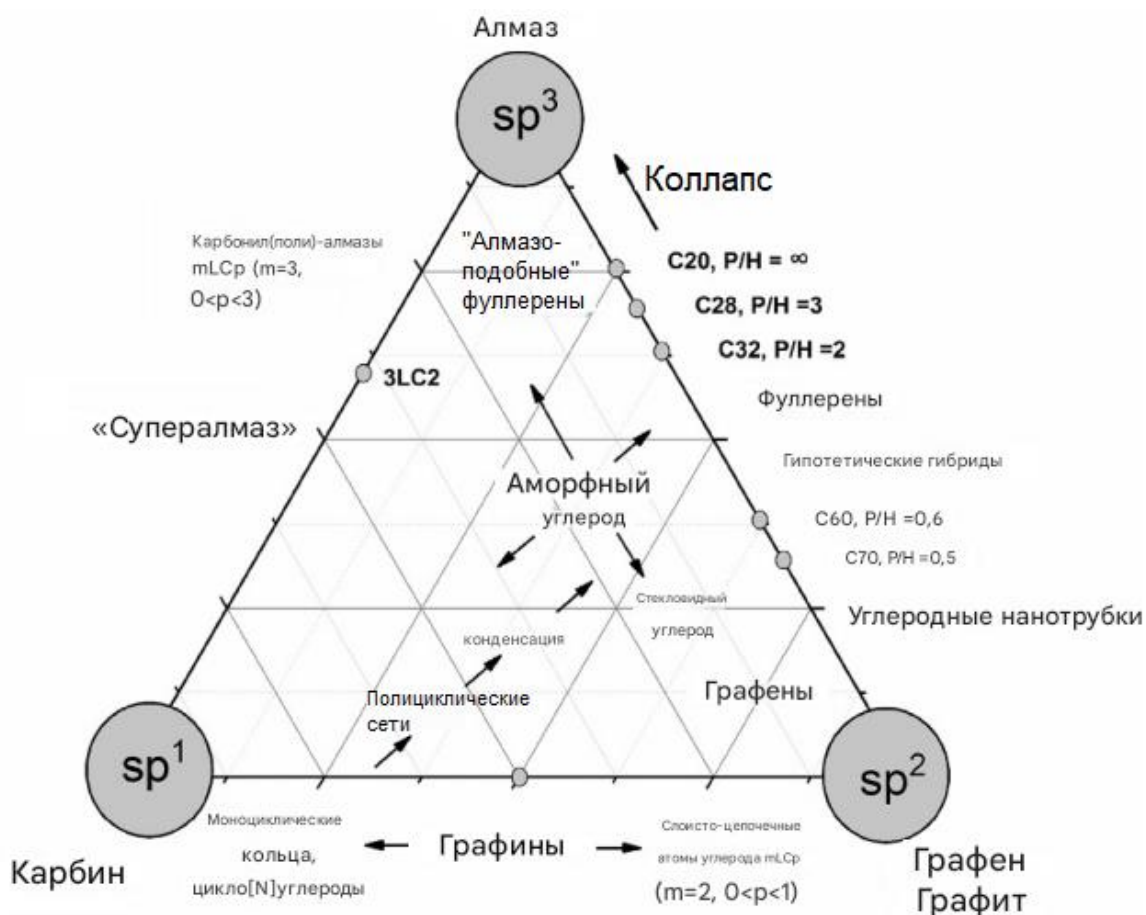


Рисунок 1 – Диаграмма аллотропных модификаций углерода [14]

Другие переходные формы элементарного углерода принято подразделять на смешанные (находятся внутри треугольника диаграммы Хейнмана) и промежуточные (отмечены на сторонах треугольника). Модификации со смешанным ближним порядком связи состоят из организованных случайным образом атомов углерода, находящихся в различном гибридном состоянии.

К ним относят сажи, коксы, стеклообразный и аморфный углерод. Среди промежуточных форм с дробной степенью гибридизации (n), являющейся следствием избыточной напряженности углеродного каркаса, выделяют замкнутые моноциклы, графины, для которых $1 < n < 2$, а так же фуллерены, нанотрубки луковичные структуры с $2 < n < 3$ [16,17].

Графит имеет слоистую структуру. Каждый слой графита состоит из сопряженных шестиугольников. Каждый атом углерода имеет три эквивалентные σ -связи с соседними атомами углерода. Шестиугольники образуются в результате перекрывания трех, расположенных под углом 120° относительно плоскости слоев, sp^2 -гибридизованных орбиталей. Последний валентный электрон участвует в образовании π -орбитали, которая, будучи делокализованной, дополнительно стабилизирует связь между углеродом внутри слоя. Внутри одного слоя расстояние между атомами углерода составляет 0,142 нм, а энергия связи равна 167,6 кДж/моль [18]. При этом из-за слабых ван-дер-ваальсовых сил слои графита способны удерживаться вместе, а энергия взаимодействия между слоями составляет 16,75 кДж/моль, при расстоянии между соседними слоями равном 0,335 нм. Такие слабые силы позволяют слоям графита легко «скользить» друг относительно друга, что обуславливает мягкость и высокую смазочную способность графита [18–20].

В природе графит существует в двух полиморфных формах. Первая модификация – гексагональная или α -графит, обладающий пространственной группой симметрии $R\bar{6}_3/mmc$ (рисунки 2 а). В каждом слое атомы углерода находятся под центром правильных шестиугольников соседнего слоя. Графеновые слои чередуются согласно схеме: (...АВАВАВ...). Исходя из этого расположения, в каждом третьем слое, повторяется точно такое же расположение атомов, как и в первом. Элементарная ячейка данной структуры имеет параметры $a = 0,246$ нм и $c = 0,671$ нм, при теоретической плотности структуры α -графита 2,267 г/см³ [19].

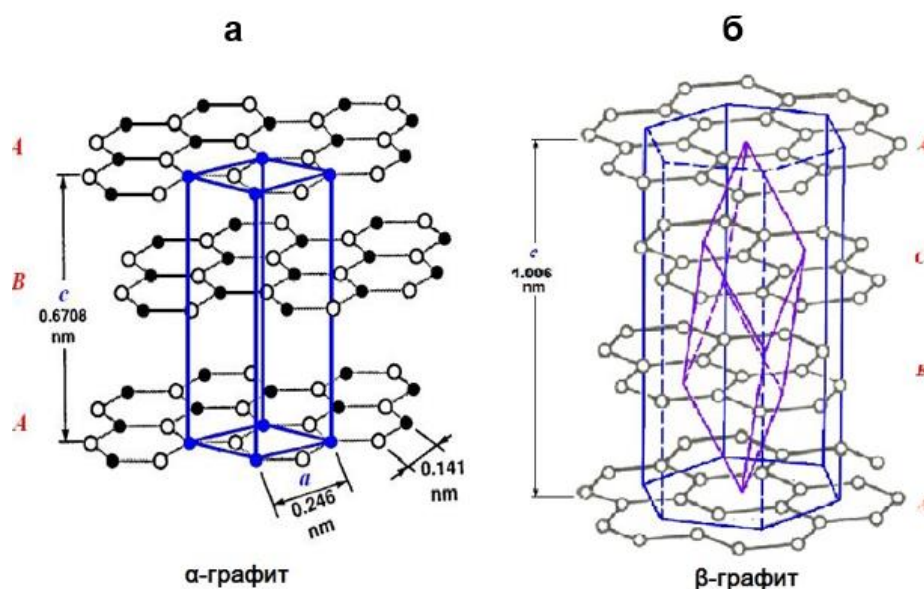


Рисунок 2 – Кристаллическая структура гексагонального (а) и ромбоэдрического (б) графита

Второй тип модификации – β -модификация или ромбоэдрическая (**Рисунок 2 б**). Данный вид термодинамически неустойчив. Здесь слои чередуются согласно схеме: (...ABCABCABC...). Данная модификация имеет пространственную группу симметрии R^3m , параметры $a = 0,226 \text{ нм}$ и $c = 1,006 \text{ нм}$. β -графит практически не встречается в чистом виде, а его содержание в образцах графита различных месторождений колеблется от 4 до 30%, однако оно может увеличено, например, при интенсивной механической обработке в результате приложения сдвиговых деформаций. Температурная обработка графита выше 2000°C способна переводить его в стабильную гексагональную форму [19].

В настоящее время изучены различные виды графита, каждый из которых имеет свои особые параметры и методы получения. Наиболее распространенным является природный графит, крупные месторождения которого разработаны в России, Китае, Индии, Шри-Ланке, Мадагаскаре. К другим видам графита относятся киш-графит, представляющий собой спелевые отложения, кристаллизующиеся при выплавке чугуна, искусственный графит и высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [19].

Природный графит формируется в результате различных геологических процессов: он может образовываться из магматических эманаций, через восстановление карбонатных пород или посредством разложения органических веществ в условиях высоких температур и давления в земной коре [19].

Киш-графит образуется в процессе выплавки чугуна: во время металлургических процессов, содержащий углерод материал под воздействием высоких температур переходит в графитическую форму, которая способна накапливаться на поверхности металлов в виде кристаллов. Именно поэтому, киш-графит имеет высокую степень кристалличности и может использоваться в различных промышленных приложениях [21].

При высокотемпературной обработке (2500-3200 °С) углеродистых материалов или нефтяного кокса получают искусственный графит. Данный процесс, известный как графитация, позволяет получить графит с высокой степенью чистоты и однородности. Искусственный графит и изделия на его основе широко используются, например, в электротехнике (электроды и щетки электродвигателей), металлургии (выплавка чугуна и стали), химической промышленности (аноды для электролиза) [22].

Разложение углеводородов при температуре 2000-2500 °С позволяет получить высокоориентированный пиролитический графит. Материал подвергается термомеханической обработке под высоким давлением при температурах 3000-3100 °С. ВОПГ обладает наилучшими физико-химическими свойствами среди всех типов графита, что делает его оптимальным для научных исследований и высокотехнологичных применений [23]. У наиболее совершенных образцов угол разориентации кристаллитов составляет менее 1° [24].

Из-за различных дефектов в пределах слоя или в самой упаковке слоев структуры (и как следствие свойства) природных и даже искусственных графитов могут сильно отличаться от рассмотренных выше идеальных моделей.

Анизотропия различных физических и химических свойств монокристаллического графита во многом обусловлена его слоистой структурой, которая оказывают существенное влияние на такие свойства как теплопроводность (λ), электропроводность, модуль упругости (E), окисляемость кислородом [25,26]. Так, например, вдоль базисной плоскости тепло- и электропроводность оказываются на несколько порядков выше, чем соответствующие параметры измеренные в перпендикулярном направлении [27]. Электропроводность графита также демонстрирует выраженные анизотропные свойства, параллельно слоям удельное сопротивление (ρ) составляет $\approx 0,4 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, что сопоставимо с

показателями некоторых металлов [28]. Модуль упругости графита, характеризующий его механическую жесткость, также, зависит от ориентации. В **таблице 1** приведены значения λ , ρ , E и K (сжимаемость кристаллов графита) для пиролитического графита марки в зависимости от направления измерения.

Таблица 1.

Теплопроводность, электросопротивление, сжимаемость и модуль упругости квази-монокристалла графита вдоль различных осей [22,25,27].

λ_{\perp} , Вт/м·К	λ_{\parallel} , Вт/м·К	$\rho_{\perp} \cdot 10^6$, Ом·м	$\rho_{\parallel} \cdot 10^6$, Ом·м	$K_{\perp} \cdot 10^{-14}$ см ² /дин	$K_{\parallel} \cdot 10^{-14}$ см ² /дин	E_{\perp} , ГПа	E_{\parallel} , ГПа
6,5	1100	2100	0,45	-14,26	282,2	1160	47

Графит имеет высокую инертность: для того, чтобы разорвать С–С связи в его слоях, необходимо применить достаточно жесткие условия. Окисление кислородом воздуха с выделением СО и СО₂ начинается только при температурах выше 400-500 °С [29]. Чем совершеннее (бездефектнее) структура графита, тем ниже скорость окисления [30].

При обычных же условия графит не взаимодействует с большинством простых веществ, в том числе не реагирует с концентрированными растворами солей, щелочами, кислотами (за исключением азотной и хлорной).

При этом слоистая структура графита позволяет определенным ионам, атомам или молекулам проникать в его межслоевое пространство. В результате таких химических взаимодействий могут образовываться так называемые ковалентные соединения графита (КСГ) и соединения внедрения в графит (интеркалированные соединения графита). К ковалентным соединениям графита относятся такие вещества, как фторид графита и оксид графита. При формировании КСГ атомы углерода переходят из sp^2 -гибридизованного состояния в sp^3 -гибридизованное, что приводит к деформации (изгибу) плоских углеродных решеток [31,32].

Так, фторид графита может быть получен в ходе реакции ($T < 600$ °С) между графитом и газообразным фтором. Использование в качестве катализаторов фторидов щелочных металлов, например, LiF делает возможным проведение процесса при более низкой (порядка 300 °С) температуре [33]. Оксид же графита получают при обработке графита сильными окислителями (перманганат или хлорат калия, пероксодисульфат аммония) в сильных концентрированных минеральных

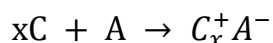
кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) [34]. В отличие от графита или его фторида оксид графита термически нестабилен и при нагревании до 180-200 °С воспламеняется, что обусловлено сгоранием содержащихся в нем в больших количествах кислородсодержащих групп [35,36].

В отличие от КСГ в ходе образования ИСГ сохраняется планарная структура графеновых плоскостей. Особенности формирования данных соединений будут рассмотрены в следующем разделе.

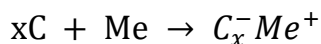
1.2. Строение интеркалированных соединений графита

Различные ионы, атомы или молекулы способны размещаться между слоями графита. Образующиеся соединения называются интеркалированными соединениями графита. Сами ионы или атомы, расположенные между слоями графита, называются интеркалатами [37,38]. Связь между интеркалатом и матрицей является частично-ионной (полярной), при этом в силу полуметаллической природы графита степень ионизации относительно мала [39].

Благодаря ароматическому характеру графитовой решетки, графит проявляет амфотерные свойства в реакциях интеркалирования. При взаимодействии с электроотрицательным веществом на графитовой матрице может формироваться положительный заряд, что ведет к образованию ИСГ акцепторного типа:



напротив, щелочные металлы отдают графитовой матрице внешний электрон, в результате чего образуются соединения донорного типа [39]:



У донорных соединений количество свободных электронов на графитовых решетках находится в избытке, а для акцепторных соединений характерно наличие дополнительных делокализованных дырок.

Формирование макроаниона в общем случае идет с выделением тепла, а макрокатиона с поглощением, поэтому образование донорных ИСГ термодинамически более выгодно, чем образование акцепторных [40].

Интеркалированные соединения графита способны образовывать n-ое количество ступеней, которые различаются по составу и структуре (рисунк 3 а).

Рюдорф [41] первым ввел понятие ступени, которое он определил как количество графитовых сеток (n) между двумя соседними слоями интеркалата.

Согласно Рюдорфу плоская структура графитовой сетки будет сохраняться на протяжении всего кристалла, а структура внедренного слоя не будет зависеть от номера ступени, при этом толщина незаполненного слоя будет такая же, как и в исходном графите. Ступени характеризуются периодом идентичности структурного фрагмента, который транслируется вдоль всей кристаллографической оси «с».

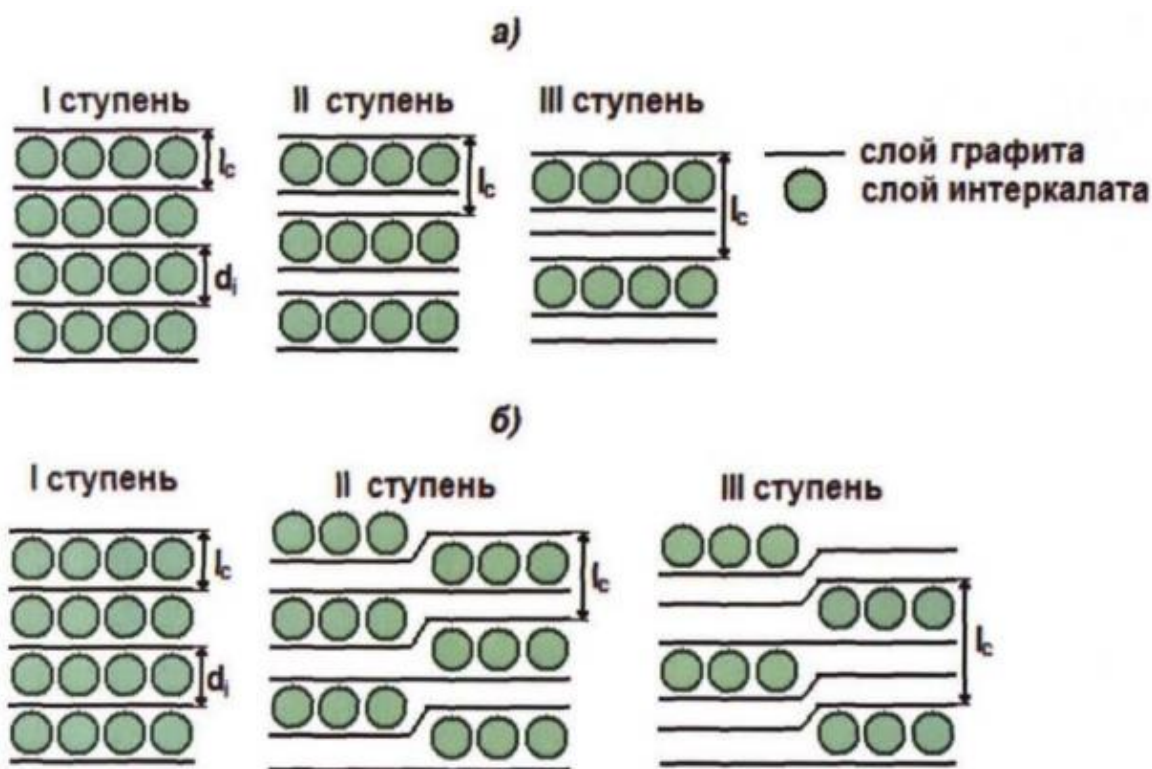


Рисунок 3 – Классическое строение ИСГ согласно Рюдорфу (а); ступенчатая модель Дюма-Эролда (б)

Величина периода идентичности I_c и номер ступени n связаны соотношением:

$$I_c = d_i + (n - 1) \cdot d_0, \quad (1)$$

где d_i – толщина заполненного слоя; $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$ (межслоевое расстояние) [41].

Наиболее изученными являются соединения низших (наиболее заполненных) ступеней, однако в отдельных работах была показана возможность получения ИСГ вплоть до 8-й ступени включительно с периодом идентичности более 30 \AA [42,43].

Считается, что ступенчатость при образовании соединений внедрения связана прежде всего с наличием напряжений в образующейся системе, а не с

возникающими электростатическими эффектами, поскольку графеновые слои, контактирующие с интеркалатом, способны эффективно экранировать заряд от других слоев [44,45].

При интеркалировании изменяется не только расстояние между соседствующими со слоем интеркалата слоями графита, но их взаимное расположение. Если в исходном гексагональном графите наблюдается чередование слоев: ...ABABA... , то в ИСГ первой ступени, графитовые слои будут располагаться как ...A(I)A(I)A(I)... между которыми находится I – неструктурированный слой интеркалированного вещества. Во второй ступени будет наблюдаться последовательность ...A(I)AB(I)BA(I)A... , в третьей ступени – ...A(I)ABA(I)ABA(I)A... и так далее [46].

Однако в рамки концепции Рюдорфа перестали укладываться накопленные позднее экспериментальные факты: возможность переходов между некротными степенями, подтверждение образования строго последовательных ступеней. Поэтому Дюма и Эролдом [47] была предложена альтернативная модель строения ИСГ. Согласно данной модели (**рисунок 3 б**) при образовании интеркалированных соединений будут формироваться плоские кластеры, которые образуют домены небольшой протяженности, благодаря низкой энергии упругих деформаций графеновых слоев. Внутри доменов, протяженность которых может составлять от нескольких десятков до сотен нанометров справедливы все положения классической теории, однако на границах кластеров возможен прогиб графитовых слоев, что приводит к формированию определенной ступени в каждом отдельном межслоевом пакете. Переход между степенями в таком случае обусловлен движением внедренного вещества в продольном (вдоль плоскости a) направлении.

Распространенными соединениями донорного типа являются соединения графита с щелочными, щелочноземельными металлами и лантанидами. Примеры таких соединений включают: C_6Li , C_4K , C_8Cs , C_8Rb , C_8Ba , C_6Sm , C_6Eu и др. Как и сами щелочные металлы, ИСГ с ними пиррофорны и легко окисляются даже кислородом воздуха. К ИСГ акцепторного типа среди прочих можно отнести продукты взаимодействия графита с галогенами, галогенидами, сильными кислотами Бренстеда: $C_{14}Br$, C_8ICl , C_9AlCl_3 , C_5CuCl_2 , $C_{12}AuCl_3$, C_8AsF_5 , $C_{7-8}H_2SO_4$, $C_{6-8}HNO_3$ и др. [48–51].

Существуют следующие методы получения интеркалированных соединений графита:

Газофазный метод. В газофазном методе графит и интеркалат помещают в ампулу из термостойкого (боросиликатного или кварцевого) стекла, которую затем герметично запаивают и нагревают в печи. Нагрев приводит к испарению интеркалата, который взаимодействует с графитом, внедряясь в его структуру. Данный метод подходит для веществ с высокой летучестью и позволяет контролировать состав получаемых ИСГ, варьируя разность температур, при которых находятся графит и интеркалат (если используется градиентный метод) или количественные соотношения исходных реагентов (при использовании безградиентного метода) [52]. Соединения внедрения, полученные по безградиентному методу, иногда требуют отмывки неорганическими или органическими растворителями от не внедрившегося избытка интеркалата, однако благодаря непосредственному контакту реагентов продолжительность синтеза оказывается существенно меньше [53]. Для внедрения соединений с низкой летучестью или для снижения Р-Т параметров проведения процесса интеркалирование может осуществляться из эвтектического расплава солей [54,55] или с использованием вещества переносчика, образующего с труднолетучим веществом более летучий комплекс в газовой фазе [56,57].

Жидкофазный метод. В жидкофазном методе графит обрабатывается в растворе интеркалата с окислителем, однако некоторые вещества (концентрированные HNO_3 и HClO_4) способны к самопроизвольному внедрению [58]. Жидкофазный метод широко применяется не только в лабораторных исследованиях, но и в промышленности для производства нитрата и бисульфата графита [59].

Электрохимический метод. В электрохимическом методе наведение потенциала на графит осуществляется не химическими методами, а при пропускании электрического тока. Процесс может быть проведен в двух или трех электродной ячейке, в которой графит, будучи одним из электродов, находится в расплаве или растворе интеркалата, выступающего в качестве электролита. В процессе анодного окисления матрица заряжается положительно, что позволяет анионам электролита проникнуть в межслоевое пространство:



если же графит является катодом, то имеют место следующие процессы:



Таким способом могут быть синтезированы как донорные (при использовании в качестве компонента электролита соли щелочного металла), так и акцепторные ИСГ с кислотами [60,61]. Данный метод позволяет достаточно точно контролировать состав получаемого ИСГ за счет возможности управления степенью окисления графитовой матрицы, путем регулировки потенциала или силы тока, что делает его весьма универсальным и эффективным для получения различных соединений внедрения [62].

Тройные интеркалированные графитовые соединения (ТИСГ) представляют собой более сложную структуру по сравнению с двойными, поскольку содержат два различных внедренных вещества, которые могут занимать одни и те же галереи (**рисунок 4 а**) или разные (**рисунок 4 б**). В отличие от двойных, где интеркаляция связана с одним видом гостевых атомов или молекул, тройные могут содержать разные комбинации доноров и акцепторов, что значительно расширяет их структурное разнообразие [63,64].

Существует два типа таких соединений – ко-интеркалированные и гетеро-интеркалированные. Первый тип образуется, когда два интеркалата находятся в одних и тех же графитовых галереях. Данный вид соединений может быть получен в результате реакции между ненасыщенным бинарным ИСГ с номером ступени $n \geq 2$ и другим внедряемым веществом, в результате чего образуется тройное соединение более низкой ступени [65]. Также существует возможность синтеза путем ко-интеркаляции, когда оба вещества вводятся одновременно, обеспечивая получение устойчивых тройных структур [66].

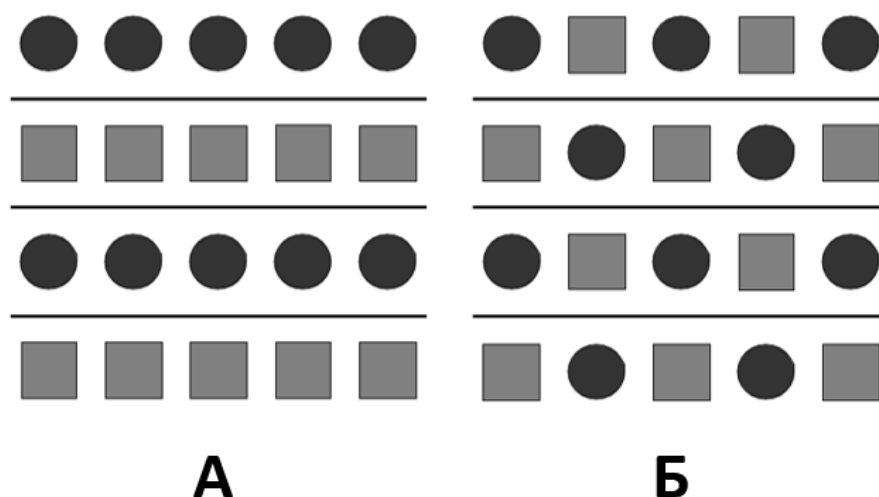


Рисунок 4 – Схема распределения интеркалатов в гетероинтеркалированном (а) и ко-интеркалированном (б) соединении

Тройные ИСГ отличаются от бинарных своей структурой и возможными внутренними и межслоевыми взаимодействиями. К таким взаимодействиям можно отнести магнитные, электронные и химические. Формирование различного типа взаимодействий может оказывать большое влияние на свойства тройных ИСГ. Затрагиваться могут такие показатели, как электропроводность, стабильность, способность к термическому расширению и каталитическая активность [67,68].

Интересной особенностью ИСГ является их способность многократно увеличиваться в объеме при резком нагреве (термоударе) до температур, превышающих температуру кипения интеркалата. Быстрый нагрев приводит к тому, что интеркалат не успевает диффундировать к периферийным областям графитовой частицы и испаряясь нагнетает давление в межкристаллитном пространстве, что приводит к расщеплению углеродных слоев с образованием объемных низкоплотных структур. По причинам, рассматриваемым далее, для этой цели используются преимущественно соединения акцепторного типа и соединения с кислотами в особенности [69].

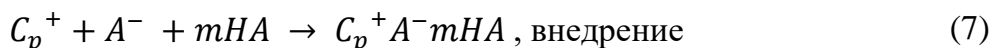
1.2.1. Интеркалированные соединения графита с сильными кислотами Бренстеда

ИСГ акцепторного типа, особенно те, что получают при взаимодействии графита с азотной и серной кислотами, представляют значительный прикладной

интерес. Поэтому, многие исследователи сосредотачиваются на изучении именно этих соединений, раскрывая их потенциал в различных приложениях [69].

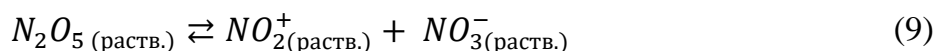
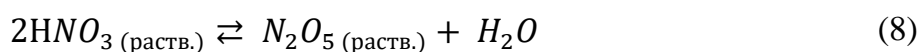
Хорошо изучено, что синтез ИСГ легче всего проходит при использовании сильных неорганических кислот Бренстеда, таких как HClO_4 , H_2SO_4 и HNO_3 . Слабые протонные кислоты сами по себе практически не интеркалируются в графит, но могут быть совнедрены вместе с сильными при использовании электрохимического метода [62,70]. Отличительной особенностью ИСГ с кислотами является то, что их конечный состав существенно зависит как от выбранного метода синтеза, так и от метода его определения, что связано с существованием широкой области гомогенности этих соединений [59].

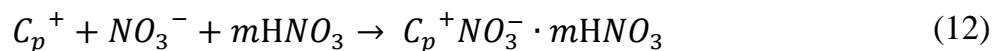
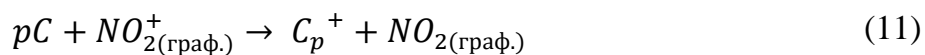
Рюдорф и Гофман [41] обозначили важные аспекты интеркалирования кислот в графит при наличии сильного окислителя. Важным параметром является ступенчатость процесса. Модель получения ИСГ включает реакции окисления и внедрения:



Из-за низкой окислительной способности большинства веществ в процесс интеркалирования важно добавлять окислитель, поэтому в отдельную группу выделяют вещества, которые могут одновременно выступать и как интеркалаты, и как окислители (Br_2 , IBr , ICl , HNO_3 , FeCl_3 , SbF_5) [69].

Известно, что азотная кислота является удобным интеркалирующим агентом, поскольку обладает способностью к самовнедрению [71]. Форсманом с коллегами [72,73] было установлено, что в процессе окисления графитовой матрицы ключевую роль играют катионы нитрония, присутствующие в концентрированных растворах HNO_3 . На основе проведённых исследований была предложена последовательность реакций (уравнения 8-12), описывающих процесс интеркалирования азотной кислоты в графитовую матрицу с применением жидкофазного метода [73].





Азотная кислота распадается на H_2O и N_2O_5 , который, в свою очередь, диссоциирует на NO_3^- и NO_2^+ ионы. Катион нитрония окисляет графитовую матрицу, образуя макрокатион C_p^+ с делокализованным зарядом. В положительно заряженную графитовую матрицу внедряются нитрат анионы $NO_3^- \cdot mHNO_3$, сольватированные нейтральными молекулами азотной кислоты. Внедрение сольватированного противоиона (макроаниона) происходит благодаря образованию макрокатиона C_p^+ [73].

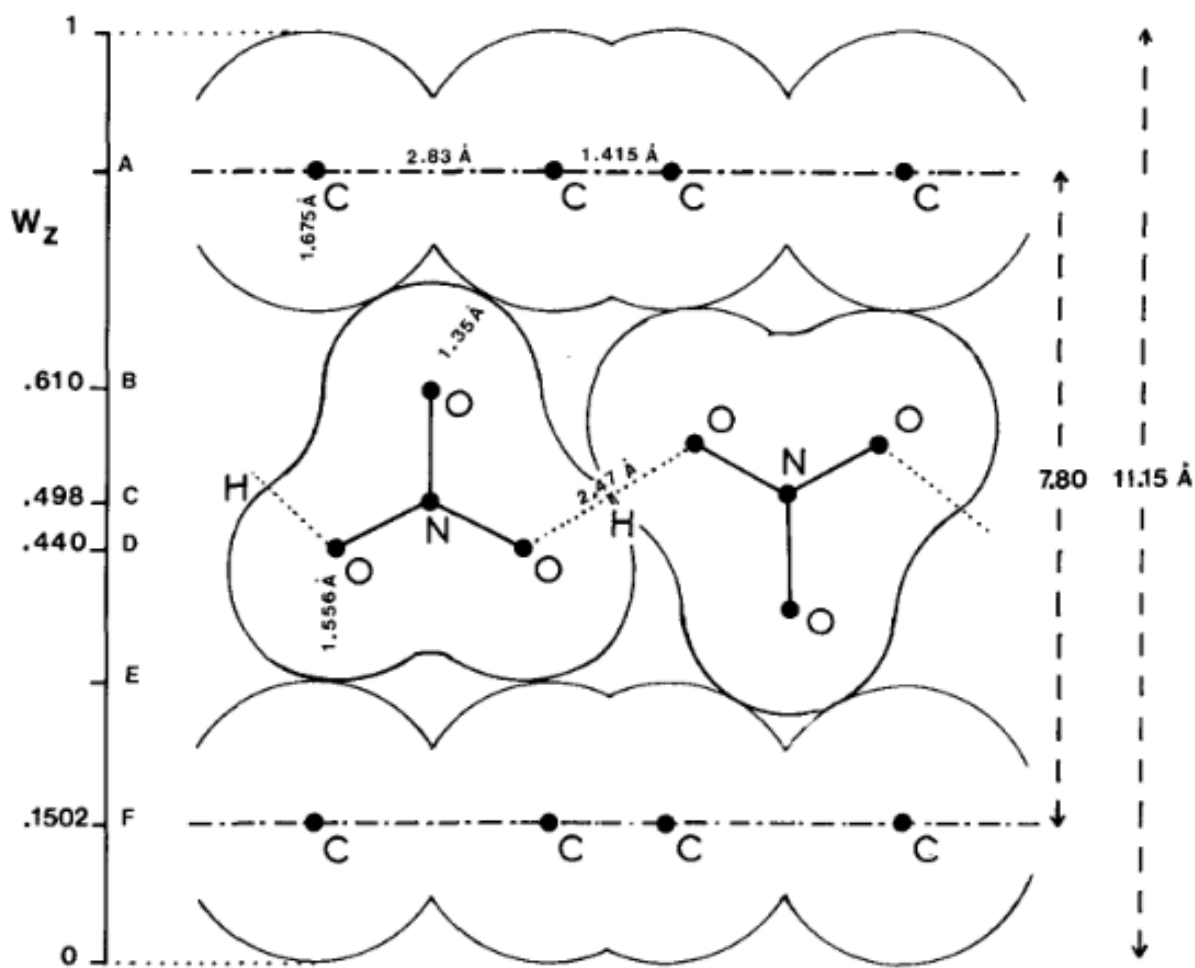


Рисунок 5 – Модель строения заполненного слоя в α -нитрате графита второй ступени [74]

В результате образуется нитрат графита (НГ), область гомогенности состава которого достаточно высока, что сказывается на диапазоне значений, которые может принимать m , составляющем от трех до пяти молекул кислоты,

соответственно брутто-состав может находиться в пределах от $C_{4n}HNO_3$ до $C_{6n}HNO_3$ [75,76].

Считается, что между графитовыми слоями HNO_3 находится в квазижидком состоянии, образуя двумерный неупорядоченный слой толщиной 7,80 Å (рисунк 5), в котором плоские анионы NO_3^- окружены сольватированными ионами кислоты, прочно связанными между собой водородными связями [74].

Однако, согласно некоторым исследованиям [77–79], при обработке ИСГ некоторыми органическими растворителями возможен переход нитрата графита из α -формы в β -форму (рисунк 6) с толщиной заполненного слоя равной 6,55 Å, происходящий без изменения номера ступени, но с уменьшением количества сольватированной кислоты. Брутто-состав β -нитрата определен как $C_{8n}HNO_3$.



Рисунок 6 – Переориентация молекул азотной кислоты при промывке ацетонитрилом α -нитрата графита и образование β -нитрата графита [80]

Наиболее технологичным и распространенным способом синтеза ИСГ с азотной кислотой является жидкофазный. Газофазный практически не используется из-за меньшей скорости протекания реакции и необходимости применения более специфического аппаратного оформления [72]. Электрохимический же используется в основном для лабораторных исследований на высокоориентированном пиролитическом графите [81,82] за счет возможности более тонкой регулировки параметров, определяющих степень заполнения графитовой матрицы.

При синтезе нитрата графита жидкофазным методом в ходе непосредственного взаимодействия азотной кислоты с графитом установлено, что существует пороговая концентрация кислоты, ниже которой интеркалирование не происходит, так как раствор азотной кислоты в соотношении $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ практически не содержит катионов нитрония, ответственных за окисление графитовой матрицы [83]. Соответственно, при уменьшении концентрации азотной кислоты происходит уменьшение содержания ионов нитрония в растворе, что способствует повышению номера ступени. С другой стороны окислительного потенциала даже дымящей азотной кислоты оказывается недостаточно для образования первой ступени, поэтому для ее получения необходимо использовать дополнительный химический (N_2O_5) или электрохимический (электрический ток) окислитель [41,84]. К настоящему времени определены концентрационный диапазон формирования требуемой ступени нитрата графита и их характеристики: периоды идентичности и массовые привесы (таблица 2).

Таблица 2.
Условия образования и характеристики II-V ступени НГ [85].

n	C(HNO_3), %	$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}, \text{В}$	t, мин	$I_c, \text{А}$	$\Delta m, \%$
II	98	1,27	15-30	11,19-11,27	48-55
III	83-85	1,10	90	14,60-14,66	30-36
IV	80	1,09	120	17,92-18,05	26-30
V	75	1,06	200	21,56	20-22
графит	<75	<1,06			

Путем проведения обменных реакций могут быть получены соединения внедрения в графит с плохо интеркалирующимися веществами, или с веществами, которые иным образом не интеркалируются в графит вовсе. Так, например, в ходе неполного замещения азотной кислоты в нитрате графита были получены тройные соединения с фосфорной кислотой [86], муравьиной и уксусной кислотами и их эфирами [87,88]. При практически полном замещении кислоты были выделены ИСГ вторых ступеней с гексахлорплатиновой кислотой $\text{C}_{40\pm5}\text{H}_2\text{PtCl}_6(\text{HNO}_3)_x$ [89] и фуллереном $\text{C}_{155\pm5}\text{C}_{60}(\text{HNO}_3)_x$ [80]. Возможность осуществления таких реакций обусловлена, по-видимому, наличием заряда на графитовой матрице, увеличенным по сравнению с самим графитом межплоскостным расстоянием, а также

способностью азотной кислоты достаточно свободно диффундировать из графитовой матрицы.

Отличительной особенностью синтеза ИСГ с серной кислотой (бисульфата графита) является обязательное присутствие сильного окислителя (CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3) в интеркалирующем растворе, при электрохимическом интеркалировании роль окислителя берет на себя электрический ток [19].

Согласно литературным данным состав бисульфата графита (БСГ) может быть описан следующей формулой: $C_p^+ \text{HSO}_4^- \cdot m \text{H}_2\text{SO}_4$, причем значение m может варьироваться от 2,0 до 3,14 в зависимости от условий проведения процесса [90,91]. Толщина заполненного слоя в БСГ согласно данным РФА увеличена по сравнению с НГ до 7,98 Å, что связано с большим эффективным диаметром сульфат-аниона. Это также подтверждается данными, полученными при измерении посредством электронной микроскопии высоты интеркалированных квази-монокристаллических образцов графита [92].

Наиболее важным направлением применения ИСГ с кислотами является их использование в производстве терморасширенного графита (ТРГ), обладающего уникальными физико-механическими свойствами [69,93]. Быстрый нагрев ИСГ (или их аддуктов, полученных в результате гидролиза) приводит к разложению интеркалата, в следствие чего происходит расширение частиц графита. Образующийся в этом процессе ТРГ находит широкое применение для создания систем хранения энергии [94–97], в производстве гибкого графитового листа и уплотнительных изделий на его основе [98–100]; сорбентов нефти, нефтепродуктов и красителей [101–103]; экранов от электромагнитного излучения [104,105] и др.

При термоллизе интеркалированного кислотой графита выделяется большое количество токсичных, коррозионно-активных газов, поэтому промывка ИСГ водой (гидролиз) перед проведением его терморасширения является одним из важнейших технологических переделов. При взаимодействии ИСГ с водой молекулы внедренной кислоты диффундируют из графитовой матрицы, анионы заменяются на гидроксильную группу, а положительно заряженная графитовая матрица восстанавливается с выделением кислорода (13) и образованием кислородосодержащих групп (гидроксильной, карбонильной, карбоксильной и др.)

на краевой поверхности графитовых частиц, в результате чего образуется нестехиометрический аддукт, известный как окисленный графит (ОГ) [106].



Структура окисленного графита отличается не только от структуры ИСГ, но и от структуры исходного графита. В ОГ межслоевое расстояние оказывается несколько увеличенным (до 3,37-3,42 Å) за счет хоть уже и плоского, но более дефектного характера графеновых слоев, а также наличия в нем некоторого количества адсорбированных на поверхности частиц и в межкристаллитных областях кислоты и воды, а также остаточных соединений внедрения [107].

Синтезированный таким образом ОГ высушивают до постоянной массы при комнатной температуре или с небольшим подогревом, после чего из него может быть получен ТРГ со значениями степени расширения и насыпной плотности, не уступающими ТРГ, полученному термолизом ИСГ, однако количество выделяемых при этом вредных газов оказывается кратно меньшим [59]. Аналогичного эффекта можно добиться с помощью нейтрализации избыточной кислоты не водой, а карбамидом [108]. Образующийся при термическом разложении карбамида аммиак способен практически полностью восстанавливать, выделяющиеся из ИСГ NO_x-газы до азота.

Иногда с целью придания терморасширенному графиту новых свойств термоудару может быть подвергнут модифицированный ОГ. Так, например, пропитка ОГ фосфор- или борсодержащими добавками повышает термическую стабильность полученного из него ТРГ [109,110].

Таким образом, в стандартной схеме (**рисунок 7**) получения ТРГ на основе нитрата графита можно выделить следующие стадии:

1. Интеркалирование очищенного природного чешуйчатого графита дымящей азотной кислотой;
2. Промывка ИСГ от избыточных количеств кислоты с получением ОГ;
3. Сушка окисленного графита;
4. Терморасширение ОГ на воздухе при температурах 800-1000 °С.



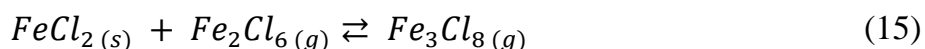
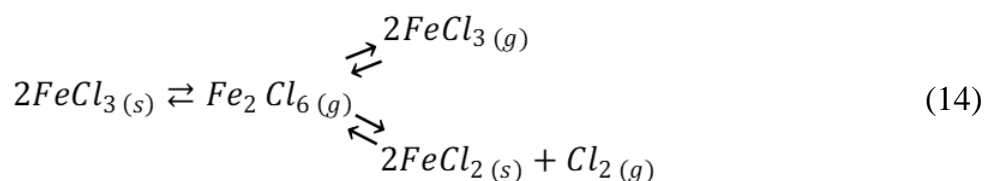
Рисунок 7 – Блок-схема получения терморасширенного графита

Введение прекурсора образования металлсодержащей фазы возможно практически на любой стадии этого процесса.

1.2.2. Интеркалированные соединения графита с хлоридами металлов триады железа

Известно, что все одновалентные галогениды переходных металлов могут внедряться в графит из паровой фазы. Необходимым условием для интеркаляции является наличие достаточного количества хлора в системе. Установлено, что хлор не просто выступает в качестве катализатора этой реакции, «открывая» решетку графита для последующего внедрения хлорида, а играет ключевую роль в процессе переноса заряда [72].

Известно, что разложение хлорида железа при температуре близкой к температуре его кипения по схеме (14-15) приводит к образованию свободного хлора, поэтому $FeCl_3$ является в данных условиях самовнедряющимся агентом, в отличие от $CoCl_2$ и $NiCl_2$ для внедрения которых требуется введение хлора в реакционную среду.



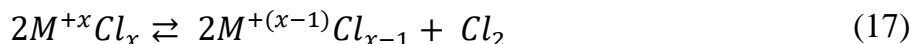
При 300 °C наблюдается следующая зависимость:

$$P_{Fe_2Cl_6} > P_{Cl_2} > P_{Fe_3Cl_8} < P_{FeCl_3} \quad (16)$$

в которой в каждом неравенстве фигурируют величины примерно одного порядка [72].

Среди других галогенидов переходных металлов, которые разлагаются с образованием свободного хлора при температурах интеркаляции и, как следствие, могут самопроизвольно внедряться в графит, известны $CuCl_2$, $MoCl_5$, WCl_6 , $AuCl_3$ [111–114].

Согласно Форсману [72], внутри решетки графита может наблюдаться взаимодействие, которое автор описывает следующим уравнением:



из чего следует, что галогениды могут существовать в межслоевом пространстве графита, а хлор находится исключительно в паровой фазе, что подтверждается данными о том, что ИСГ с хлором стабильны только при температурах ниже комнатной [115], в то время как газофазный синтез ИСГ с хлоридами переходных металлов требует температур порядка нескольких сотен градусов Цельсия [116].

ИСГ с хлоридами металлов (ИСГХМ) триады железа относятся к ИСГ акцепторного типа, поэтому для их получения пригодны все описанные ранее методы синтеза таких соединений, однако наиболее востребованным у исследователей оказался в силу своей универсальности, эффективности и вариативности именно газофазный способ.

Существуют, как уже отмечалось, два принципиально разных подхода к осуществлению внедрения интеркалата в графит из паровой фазы: безградиентный и градиентный (рисунок 8).

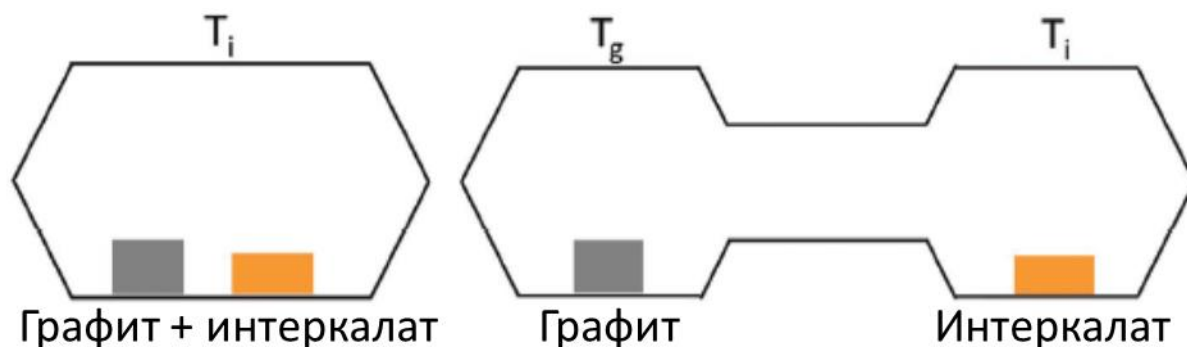


Рисунок 8 – Схематическое изображение безградиентного (слева) и градиентного (справа) способов газофазного синтеза ИСГ

При безградиентном способе синтеза графит (в виде порошка или квазимонокристалла) и интеркалат (обезвоженный хлорид металла) находятся при одной и той же температуре в односекционной ампуле, при необходимости заполненной хлором. Принято считать, что ИСГХМ отвечают следующие брутто-формулы $C_{6n}FeCl_3$, $C_{5,5n}CoCl_2$, $C_{5,5n}NiCl_2$ (n – номер ступени), хотя обзор данных из различных литературных источников показывает, что, как и в случае с интеркалированием кислот, ИСГ с хлоридами так же обладают достаточно широкой областью гомогенности и, например, соединению с $FeCl_3$ может соответствовать как брутто-формула $C_{5,0}FeCl_3$, так и $C_{9,0}FeCl_3$, толщина заполненного интеркалатом слоя может при этом варьироваться от 9,3 до 9,5 Å

[116,117]. Взяв исходные реагенты в соответствующем той или иной ступени стехиометрическом отношении, можно при определенных значениях температуры и времени процесса получить однофазные образцы и избежать при этом необходимости отмывки образовавшегося продукта от избытка непрореагировавшего галогенида. Этот способ подходит и для внедрения нескольких галогенидов сразу. Так, например, были получены тройные ИСГ различных составов $C-Fe_xCo_{1-x}Cl_2$, $C-Fe_xNi_{1-x}Cl_2$, $C-Co_xNi_{1-x}Cl_2$ ($1 < x < 0$) [118].

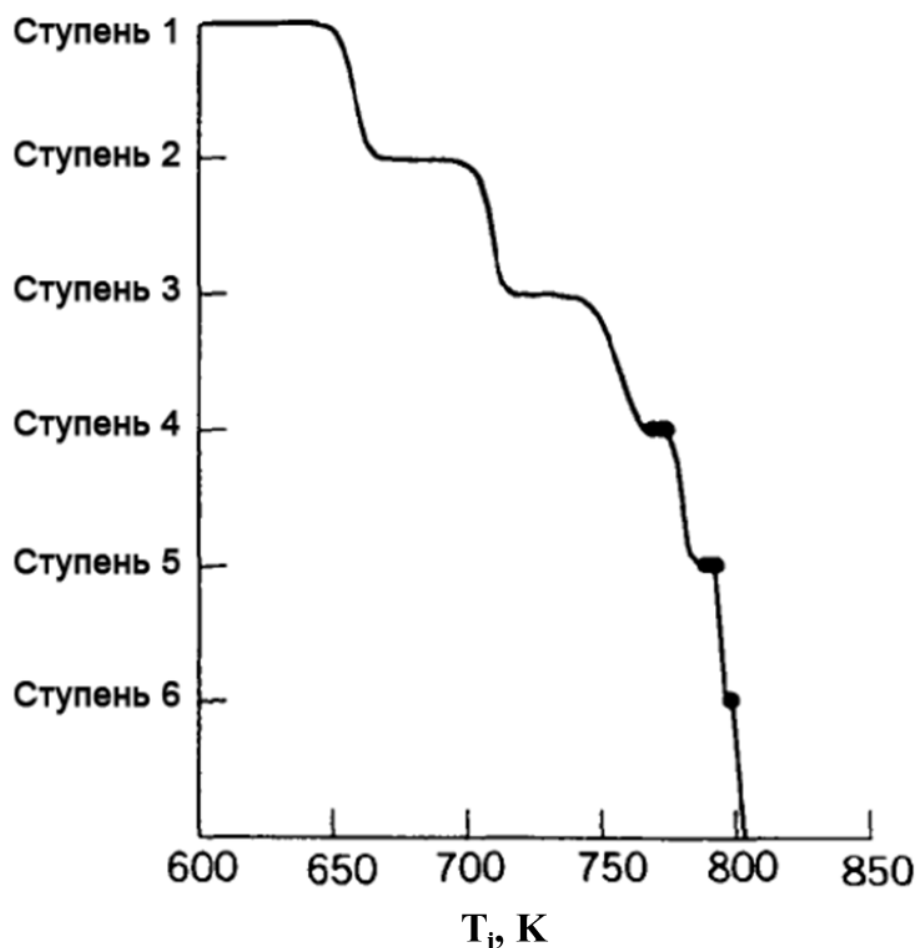


Рисунок 9 – Пределы термодинамической устойчивости ИСГ- $FeCl_3$ различных ступеней [119]

При проведении процесса по градиентному способу графит и интеркалат (взятый в заведомом избытке) помещаются в разные отсеки двухсекционной ампулы, нагреваемые для прохождения реакции до разных температур в градиентной печи, причем температура секции с графитом (T_g) должна быть выше температуры в секции с интеркалатом (T_i) во избежание конденсации последнего на формирующемся ИСГ. В этом случае образование той или иной ступени

определяется по сути температурным интервалом ее термодинамической устойчивости (рисунок 9) [119].

Как видно из представленной зависимости наиболее заполненные ступени устойчивы в достаточно широких температурных интервалах, однако для получения высших ступеней важно очень точно контролировать температуру секции с графитом на протяжении всего времени синтеза, занимающего в зависимости от размеров ампулы и количеств взятых веществ до нескольких суток, что делает градиентный метод существенно более сложным с точки зрения практической реализации. Кроме того, в литературе практически отсутствуют сведения о получении градиентным методом ИСГ с CoCl_2 и NiCl_2 , что очевидно связано с существенно более низкой их летучестью по сравнению с FeCl_3 (таблица 3) и возникающими в следствие этого кинетическими затруднениями.

Таблица 3.

Некоторые физические свойства хлоридов переходных металлов [120].

Температура	FeCl_3	CoCl_2	NiCl_2
плавления, °C	307,5	724	970*
кипения, °C	315	1049	
при которой $p_{\text{нас. паров}} \text{ равно } 1 \text{ мм.рт.ст.}, ^\circ\text{C}$	203	660	684

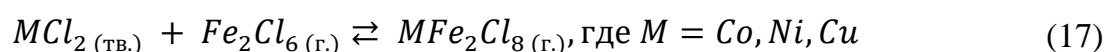
* – приведена температура возгонки в °C

Для внедрения этих и других труднолетучих хлоридов используются следующие модификации газофазного метода синтеза:

1. Синтез из эвтектического расплава солей. В работе [53] было показано, что интеркалирование FeCl_3 из эвтектического расплава с KCl (мольное соотношение FeCl_3/KCl было взято как 70/30) происходит со значительно большей скоростью, чем из паровой фазы. Так, в ходе синтеза за 7 суток при 400 °C в односекционной ампуле авторами было получено ИСГ с FeCl_3 первой ступени, тогда как в ходе газофазного синтеза в двухсекционной ампуле за то же время получилась лишь смесь графита и ИСГ первой ступени, что означает неполное протекание реакции. Аналогичным образом ведет себя CoCl_2 при интеркаливании из эвтектического расплава с NaCl [121]. Так, при мольном соотношении $\text{CoCl}_2/\text{NaCl}$ равном 55/45 при 580 °C (синтез в атмосфере хлора) образуется 2 ступень ИСГ- CoCl_2 , в то время как проведение процесса без участия NaCl позволяет получить в аналогичных условиях лишь смесь высоких ступеней ИСГ и

графита. Недостатком данной методики является необходимость использования избытка интеркалируемого вещества для поддержания его постоянной концентрации в расплаве, а также введение стадии отмывки полученного ИСГ от непрореагировавших солей.

2. Синтез с участием вещества переносчика. Из литературных данных [56] известно, что некоторые хлориды переходных металлов могут образовывать при повышенных температурах комплексы в газовой фазе с Al_2Cl_6 и Fe_2Cl_6 (димерами $AlCl_3$ и $FeCl_3$) по схеме:



Давление пара этих комплексов при одной и той же температуре оказывается выше, чем давление пара самих труднолетучих хлоридов, что способствует повышению концентрации внедряемого хлорида в паровой фазе, и, следовательно, увеличивает как скорость реакции внедрения, так и общее содержание внедренного в графит хлорида. Однако наличие переносчика, самого по себе являющегося хорошим интеркалатом, приводит к тому, что в ИСГ неизбежно присутствуют его следы [116] или вообще образуется тройное интеркалированное соединение [66,122,123]. Варьируя количество вводимого в систему переносчика, можно управлять составом получаемого ИСГ и номером его ступени.

Альтернативой газофазному способу внедрения галогенидов переходных металлов в графит является жидкофазный, суть которого заключается в интеркаляции из неводных растворов в полярных (нитрометан, тионилхлорид) или неполярных (хлороформ, тетрахлорметан) растворителях [116]. Однако среди хлоридов металлов триады железа в литературе имеются данные об успешной интеркаляции этим способом только для $FeCl_3$.

Так, например, в работах [124–126] сообщается о получении ИСГ с $FeCl_3$ различных ступеней (вплоть до первой) в нитрометане, причем для окисления графитовой матрицы не требовалось введения в реакционный объем свободного хлора, так как сам растворитель оказался способен осуществлять перенос заряда в слоевом пакете соединения, из-за чего наблюдалась совместная интеркаляция $FeCl_3$ - CH_3NO_2 .

Интеркалирование FeCl_3 из растворов в три- и тетрахлорметане было выполнено в работах [127,128]. Для окисления графитовой матрицы через раствор непрерывно подавался хлор. Из-за малой (порядка нескольких мг/мл) растворимости хлорида железа в этих растворителях процесс получения ИСГ- FeCl_3 занимает несколько суток, при этом количества получаемого ИСГ за один синтез оказываются очень невелики (50-100 мг).

Таблица 4.

Сравнение различных методов синтеза ИСГХМ.

Метод синтеза	Возможности	Недостатки
Газофазный безградиентный	Синтез ИСГ различных ступеней с FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 .	Длительный (до нескольких суток) синтез ИСГ с CoCl_2 и NiCl_2 в ампулах, заполненных хлором.
из эвтектического расплава	Синтез ИСГ различных ступеней с FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 за меньшее время.	Требуется отмывка полученного соединения от избытка непрореагировавших веществ.
с добавлением вещества-переносчика	Синтез тройных ИСГ $\text{C-FeCl}_3\text{-CoCl}_2(\text{NiCl}_2)$ различных ступеней.	Синтез бинарных ИСГ сильно затруднен.
Газофазный градиентный	Синтез ИСГ с FeCl_3 различных ступеней.	Возможен только при наличии градиентной печи, не подходит для синтеза ИСГ с CoCl_2 и NiCl_2 .
Жидкофазный (растворный)	Синтез ИСГ с FeCl_3 высоких ступеней.	Низкие выходы в реакции, длительный синтез, совнедрение растворителя.
Электрохимический	Синтез ИСГ с FeCl_3 различных ступеней.	Требуется наличие электрохимической ячейки, совнедрение растворителя.

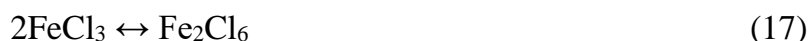
Электрохимический синтез ИСГ- FeCl_3 также предполагает приготовление растворов хлорида железа в различных растворителях (нитрометан, вода, смесь уксусной и соляной кислот). При обработке графита в растворах FeCl_3 в CH_3NO_2 [129] и $\text{CH}_3\text{COOH-HCl}$ [130] в зависимости от концентрации раствора и количества пропускаемого электричества происходит образование ИСГ третьей и более высоких ступеней с немного меньшей ($d_i \approx 9,20 \text{ \AA}$), чем при газофазном синтезе ($d_i \approx 9,40 \text{ \AA}$) толщиной заполненного слоя, что очевидно связано с совнедрением в межслоевое пространство графита вместе с хлоридом железа молекул растворителя. При синтезе из водного раствора [131] может быть получена более

заполненная вторая ступень состава $C_{25}FeCl_{2,7} \cdot 2,8H_2O$ ($d_i = 9,40 \text{ \AA}$). Однако соотношение C:Fe оказывается в ней выше (25:1), чем в ИСГ, получаемом по газофазному методу, где C:Fe равно 12–17:1 за счет опять же совнедрения растворителя.

Обобщенные данные по различным методам синтеза ИСГ с галогенидами металлов триады железа с анализом их достоинств и недостатков представлены в **таблице 4**.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для синтеза ИСГ с хлоридами металлов триады железа наиболее универсальным является газофазный способ и его модификации.

Внедрение $FeCl_3$ в графит при газофазном способе проведения процесса проходит в несколько стадий [132]. На первом этапе хлорид железа (III) испаряется и переходит в газовую фазу в виде димера:



Затем происходит термическая диссоциация образовавшегося Fe_2Cl_6 :



Выделяющийся в ходе диссоциации хлор окисляет графит и позволяет хлориду железа внедриться в углеродную матрицу:



ступени

Из результатов электрофизических исследований ИСГ с $FeCl_3$ Хеннингом [133] был сделан вывод о том, что хлор является акцептором электронов, поэтому образующееся слоистое соединение состава $C_k^+ FeCl_3^- \cdot mFeCl_3$ обладает в отличие от графита дырочной проводимостью. Данная гипотеза была подтверждена результатами гамма-резонансного исследования ИСГ- $FeCl_3$ [134], которые однозначно указывают на наличие в ИСГ железа в степени окисления +2 в количестве от 7 до 18 %, образующегося как в ходе частичного восстановления хлорида железа (III) в ходе реакции интеркалирования, так и при разложении димера Fe_2Cl_6 по реакции (18). Также для $FeCl_3$ установлено, что в присутствии избыточного галогена интеркалирование происходит с меньшей скоростью, однако образующиеся ступени (**рисунок 10**) оказываются более упорядоченными [135] вследствие ослабления взаимодействия внедренного хлорида с графитовыми

сетками при хемосорбции хлора на графите, приводящей к увеличению подвижности островков интеркалата в межслоевых пространствах и облегчающей перераспределение внедренного вещества и образование упорядоченных доменов на заключительном этапе процесса.

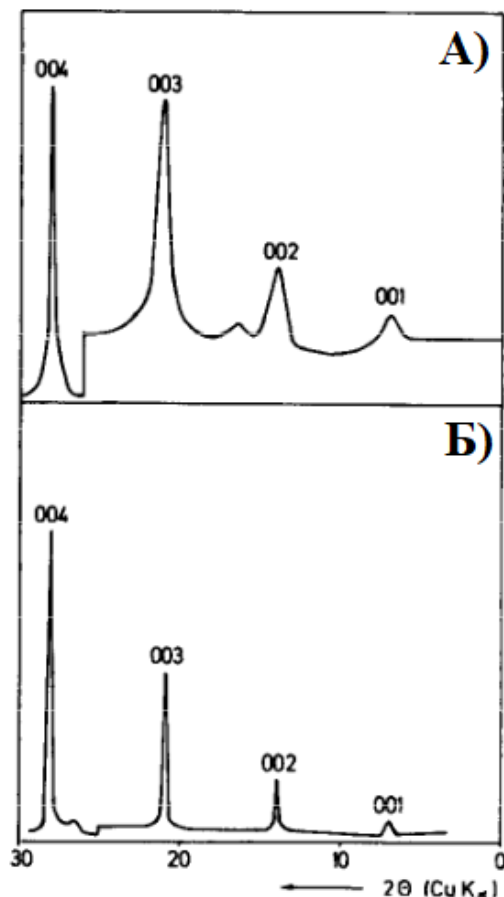
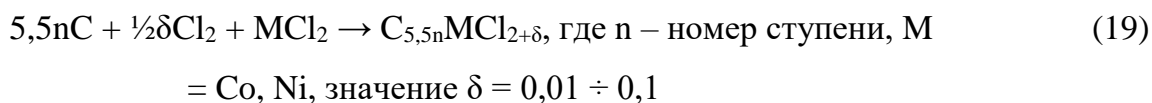


Рисунок 10 – Дифрактограммы образцов ИСГ-FeCl₃-Ист., полученных газофазным градиентным способом при запайке ампул А) – под вакуумом, Б) – под избыточным давлением Cl₂ [135]

Интеркалирование хлоридов кобальта и никеля происходит аналогичным образом, с той лишь разницей, что окисляющий агент хлор всегда вводится в систему принудительно, а не образуется в ней самопроизвольно в ходе реакции, при этом отношение галоген : металл в ИСГ оказывается несколько большим, чем в самом внедряемом хлориде, что связано с конечными размерами островков интеркалата [132].



Подробные структурные исследования ИСГ-FeCl₃ методами рентгеновской дифракции, электронографии и электронной микроскопии показывают, что

кристаллическую решетку этого соединения можно представить как комбинацию подрешеток графита и хлорида железа (III), повернутых друг относительно друга вокруг общей тригональной оси «с» на угол равный 30° [136–138]. Геометрическая структура FeCl_3 -ИСГ I ступени представлена на **рисунке 11**.

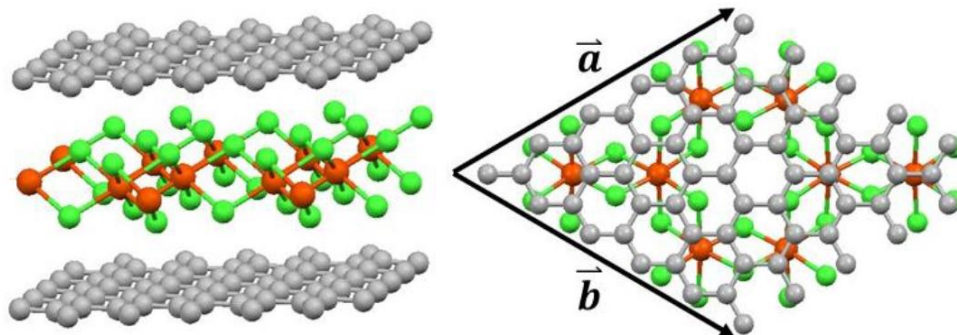


Рисунок 11 – Геометрическая структура FeCl_3 -ИСГ I ступени. Серым цветом показаны положения атомов углерода, коричневым – железа, зеленым – хлора [139]

Таким образом, внедренный слой можно рассматривать (**рисунк 12**) как гексагональную сетку атомов железа (расстояние между соседними атомами Fe-Fe равно $4,063 \text{ \AA}$), заключенную между двумя треугольными сетками атомов хлора (расстояние Cl-Cl составляет $3,519 \text{ \AA}$) так, что каждый атом железа находится в октаэдрическом окружении атомов хлора, причем тригональная ось этого октаэдра параллельна оси «с» ИСГ [140]. Расстояние между сетками атомов железа и хлора в соединении первой ступени равно $1,396 \text{ \AA}$ и лишь незначительно превосходит аналогичный параметр чистого FeCl_3 ($1,338 \text{ \AA}$) [141]. Отклонения в октаэдрическом положении атомов хлора и потеря ими дальнего ($\approx 1000 \text{ \AA}$) двумерного порядка объясняются влиянием углеродных сеток, приводящих к смещению атомов хлора на более предпочтительные случайные позиции [140].

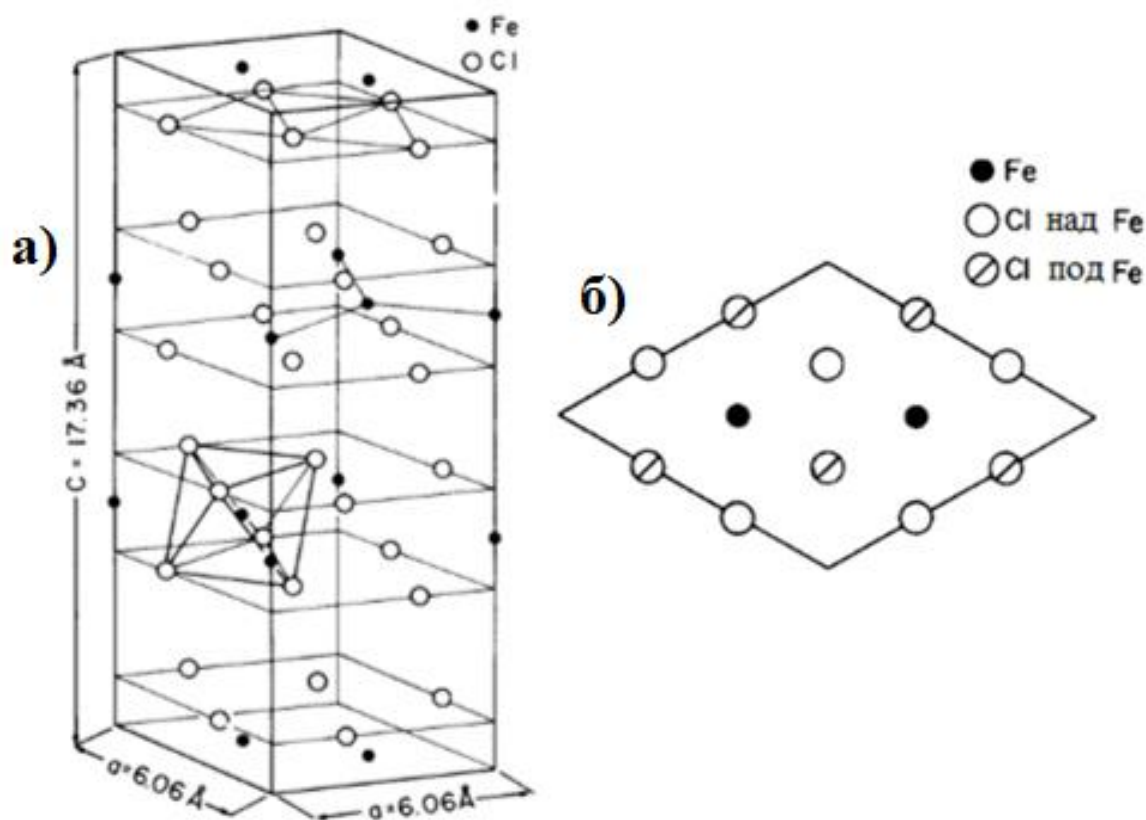


Рисунок 12 – а) Непривитивная гексагональная ячейка FeCl_3 . Показано пересечение каждой плоскости хлора с поверхностью ячейки. Также показана треугольная (6-координированная) структура плоскости Cl, гексагональная (3-координированная) структура плоскости Fe и октаэдры FeCl_6 . б) Прimitives элементарная ячейка сэндвич-слоя FeCl_3 (вдоль перпендикулярной слою оси «с»). Относительные размеры атомов хлора и железа не масштабированы [140]

Морфология и микроструктура FeCl_3 -ИСГ I и II ступени были подробно исследованы в работе [142]. На полученных авторами СЭМ-изображениях с помощью автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии (**рисунок 13 а, б**) видно, что планарная структура чешуек графита сохраняется и после интеркалирования в него хлорида железа. Изображения, сделанные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (**рисунок 13 с, д**), позволяют определить даже номер ступени и значение периода идентичности.

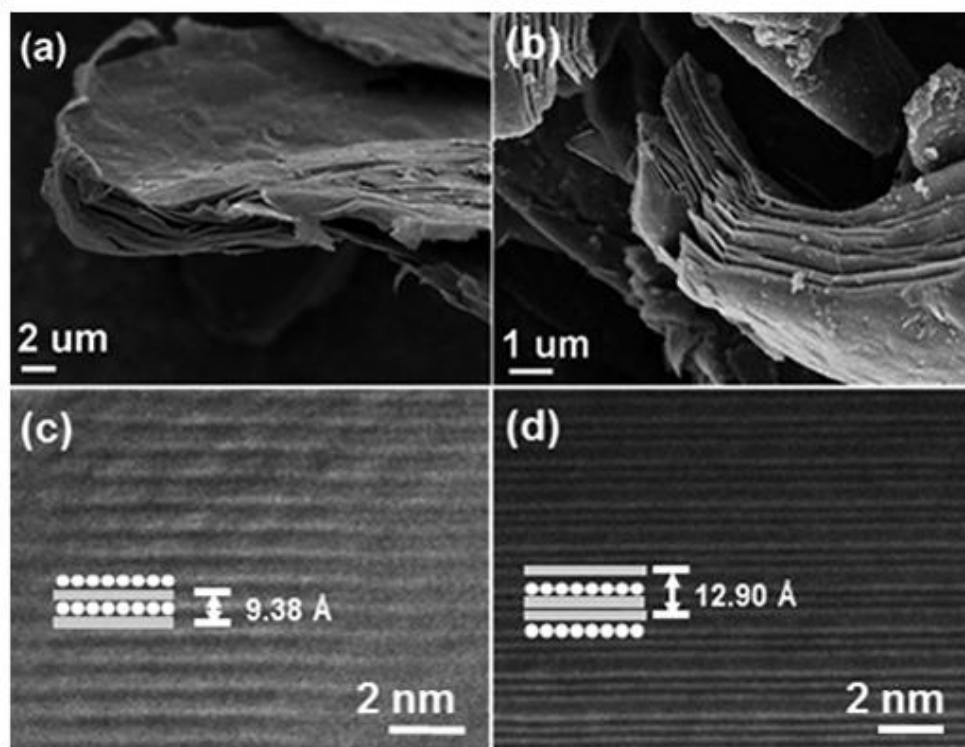


Рисунок 13 – СЭМ-изображения (a) ИСГ-FeCl₃ I ступени и (b) ИСГ-FeCl₃ II ступени; Изображения ПЭМВР для ИСГ-FeCl₃ I ступени (c) и ИСГ-FeCl₃ II ступени (d). Кружочками обозначены слои хлорида железа, а линиями - слои графита [142]

ИСГ с CoCl₂ и NiCl₂ имеют аналогичное с ИСГ-FeCl₃ строение. Интеркалированный слой состоит из трехслойного «сэндвича» из атомов Cl-M-Cl, каждый из которых образует треугольную решетку почти такой же конфигурации, как в исходном соединении. Подрешетки внедренного хлорида и графитовой матрицы также оказываются повернуты друг относительно друга вокруг общей тригональной оси «с» на угол равный 30°. При этом, по-видимому, нет трансляционной корреляции в направлениях в плоскости между различными интеркалированными слоями в кристалле [118]. Толщина заполненного слоя в ИСГ с CoCl₂ и NiCl₂ оказывается несколько больше, чем у ИСГ-FeCl₃ и составляет по разным данным от 9,45 до 9,5 Å [116].

Исходя из того, что структуры хлоридов в обычном и во внедренном состоянии практически не отличаются, можно предположить, что хлорид в ИСГХМ может вступать в аналогичные химические взаимодействия, что и в свободном состоянии.

Так, например, ИСГ-FeCl₃ реагирует с водородом (пропускание водорода через ИСГ при медленном нагреве до 500 °С в течение трех недель), при этом часть

хлорида деинтеркалируется и превращается в α -железо, а часть восстанавливается до FeCl_2 в межслоевом пространстве графита, формируя ИСГ с увеличенной до 9,47 Å толщиной заполненного слоя [143].

Под воздействием различных растворителей (вода, органические вещества, кислоты) ИСГХМ либо образуют тройные ИСГ [119], либо теряют часть внедренного интеркалата [144,145]. Согласно Рюдорфу [138] удаление внедренного хлорида из граничных областей слоевых пакетов соединения сопровождается «схлопыванием» сеток, которое препятствует дальнейшему проникновению молекул растворителя во внутренние области кристаллитов. Это предположение подтверждается тем фактом, что доля вымываемого вещества растет с уменьшением размера частиц графита, а скорость этого процесса, максимальная на начальном этапе, постепенно падает до нуля, хотя по данным РФА большая часть внедренного вещества остается в графите (кроме неразложившегося ИСГ на дифрактограммах идентифицируются фазы графита и гидратированного хлорида). Помимо этого, термообработка ИСГХМ при температурах 80–100 °С после выдержки в растворителе приводит к тому, что интеркалат перераспределяется из заполненных внутренних областей кристаллитов в пустующие приграничные, и ИСГХМ при повторной обработке растворителем снова теряет часть внедренного вещества.

Обработка ИСГХМ различными растворителями интересна с той точки зрения, что терморасширение самих ИСГХМ не способствует образованию расширенного графита с низкой насыпной плотностью и значительным поровым пространством [146]. Соинтеркалирование соляной кислоты к ИСГ- FeCl_3 приводит к образованию тройного ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$, из которого при терморасширении на воздухе при 800 °С может быть получен ТРГ с частицами Fe_2O_3 с относительно невысокой насыпной плотностью до 11 г/л [147]. Обработка дымящей азотной кислотой и тетрагидрофураном (ТГФ) ИСГ- FeCl_3 не приводит к образованию ТИСГ, однако насыпная плотность ТРГ с Fe_2O_3 , полученного из данного ИСГ на воздухе при 900 °С, уменьшается более чем на порядок с ≈ 70 г/л для исходного ИСГ- FeCl_3 до ≈ 7 г/л [146]. Авторы связывают это с тем, что в случае обработки ИСГ- FeCl_3 дымящей HNO_3 происходит деинтеркалирование хлорида железа и образование ИСГ с HNO_3 , отличающегося лучшей способностью к

терморасширению, а в случае с ТГФ происходит, по-видимому, частичное вымывание хлорида из межслоевого пространства и связывание его в комплекс с ТГФ в межкристаллитном пространстве, разложение которого при термоударе способствует лучшему расщеплению графитовых чешуек (**рисунок 14**).

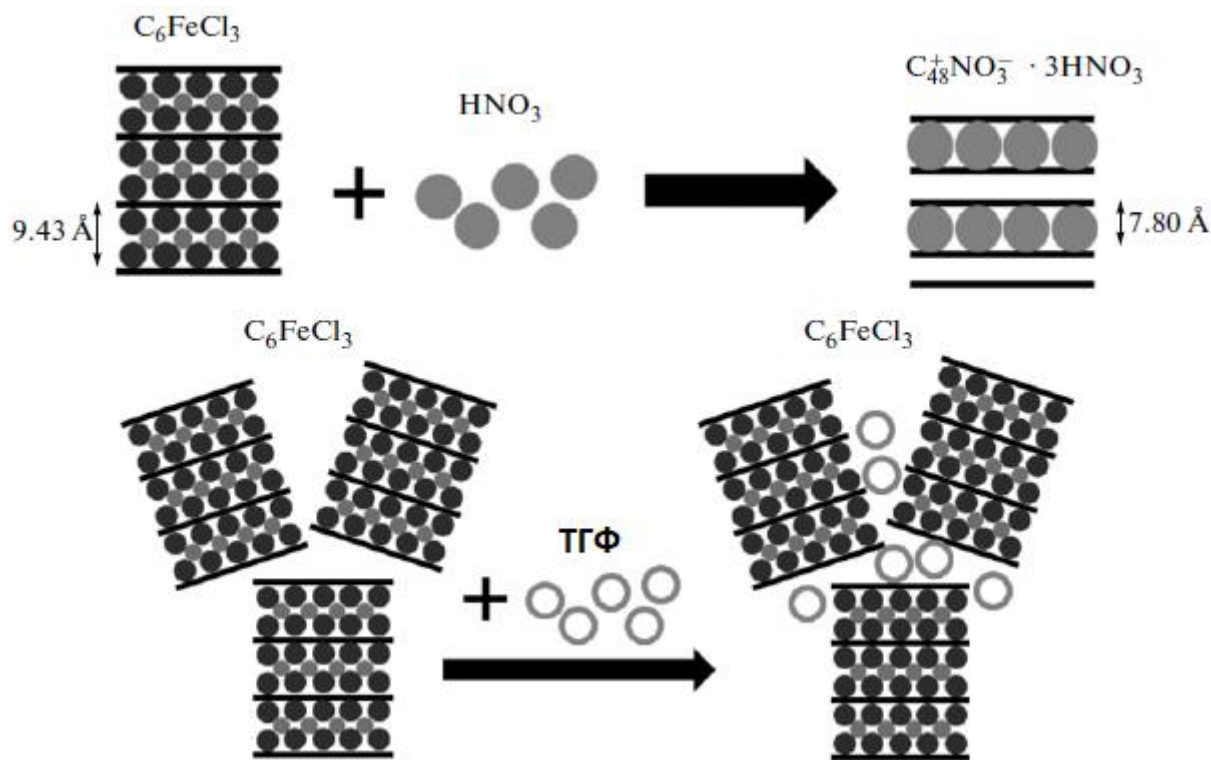


Рисунок 14 – Схема взаимодействия ИСГ-FeCl₃ 1-ой ступени с дымящей азотной кислотой и тетрагидрофураном [146]

Интересным, но мало изученным, является процесс взаимодействия ИСГХМ с аммиаком и его производными. Впервые о возможности протекания реакции между NH₃ и ИСГ-FeCl₃ сообщил Рюдорф [138]. По его данным при обработке ИСГ-FeCl₃ жидким аммиаком наблюдается набухание частиц ИСГ. Оценивая привес амина по отношению к исходно взятому ИСГ, автор пришел к выводу о том, что на одну молекулу внедренного FeCl₃ пришлось около 6 молекул NH₃. Полученное соединение не имело на дифрактограмме линий, соответствующих исходному ИСГ, зато имело линию 001, отвечающую межслоевому расстоянию 8,64 Å. Предполагая, что это линия 002, Рюдорф заключил, что в результате обработки ИСГ-FeCl₃ жидким аммиаком в межслоевом пространстве графита образуется гексааммиакат хлорида железа (III), при этом толщина заполненного слоя в получившемся ИСГ- Fe(NH₃)₆Cl₃ оказывается равна 16,7 Å.

К противоположным выводам пришел автор работы [148]. По его данным в ходе обработки ИСГ-FeCl₃ жидким аммиаком происходит полное разложение слоистого соединения, о чем свидетельствует наличие на дифрактограмме насыщенного аммиаком ИСГ только линий, относящихся к графиту, аммиачному комплексу Fe(NH₃)₆Cl₃ и хлориду аммония (таблица 5).

Таблица 5.

Результаты рентгенографического изучения продуктов взаимодействия ИСГ-FeCl₃ с жидким аммиаком [148].

№	θ^* , град.	I/I ₀ , %	d _{hkl} , нм	Фаза
1	8,91	60	0,578	Fe(NH ₃) ₆ Cl ₃
2	12,21	5	0,423	Fe(NH ₃) ₆ Cl ₃
3	14,16	15	0,366	Fe(NH ₃) ₆ Cl ₃
4	15,50	100	0,335	C _{гр}
5	18,18	60	0,287	Fe(NH ₃) ₆ Cl ₃
6	19,21	5	0,272	NH ₄ Cl
7	19,66	40	0,266	Fe(NH ₃) ₆ Cl ₃
8	20,48	15	0,256	Fe(NH ₃) ₆ Cl ₃
9	32,19	10	0,168	C _{гр}

* – излучение CoK_α

Несмотря на то, что взаимодействие безводного хлорида железа (III) с аммиаком обнаружено довольно давно [149], в литературе имеется крайне мало сведений о существовании в чистом виде его аммиачного комплекса. В обзорных работах, посвященных координационной химии железа (III) [150] и отдельно координационной химии хлорида железа (III) [151], сообщается лишь о том, что безводные FeCl₃ и FeBr₃ поглощают аммиак, образуя сильно гигроскопичные, нестабильные соединения, структура которых не установлена. При этом аммиачный комплекс хлорида железа (II) устойчив и довольно хорошо изучен, в том числе и методами рентгеновской дифракции [152]. Наличие NH₄Cl в продуктах взаимодействия ИСГ-FeCl₃ с жидким аммиаком можно было бы объяснить частичным восстановлением Fe³⁺ до Fe²⁺, однако набор рефлексов, полученных в [148] для Fe(NH₃)₆Cl₃ не совпадает с набором рефлексов для Fe(NH₃)₆Cl₂. Таким образом, вопрос о том, к чему приводит взаимодействие ИСГ-FeCl₃ с жидким аммиаком остается открытым.

В литературе приводятся данные о взаимодействии и других ИСГХМ с аммиаком: ИСГ-MnCl₂ [153], ИСГ-MgCl₂ [154], ИСГ-CuCl₂ [155] (таблица 6).

Количество поглощаемого аммиака оказывается чуть большим или примерно равным тому, которое требуется для образования характерного для данных хлоридов максимально насыщенного гексааминного комплекса.

Таблица 6.
Соединения, образующиеся в системах ИСГХМ-аммиак.

Состав исходного ИСГХМ	Состав ИСГХМ, насыщенного NH_3	Ссылка
C_5MnCl_2 – 1 ступень	$\text{C}_5\text{MnCl}_2 \cdot 7,2\text{NH}_3$	[153]
C_9MgCl_2 – 1 ступень	$\text{C}_9\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	[154]
C_5CuCl_2 – 1 ступень	$\text{C}_5\text{CuCl}_2 \cdot 5,9\text{NH}_3$	[155]
$\text{C}_{7,4}\text{CuCl}_2$ – 2 ступень	$\text{C}_{7,4}\text{CuCl}_2 \cdot 6,6\text{NH}_3$	

Данное взаимодействие авторы работы [153] закладывали в основу создания термохимической системы хранения энергии, построенной на циклах абсорбции-десорбции аммиака интеркалированными соединениями. Было показано, что ИСГХМ оказывается в этом отношении более эффективным и долговечным, чем сам хлорид металла за счет стабилизирующей роли графитовой матрицы. Изучая этот процесс различные авторы [153–155] приходят к общему выводу о том, что под действием аммиака происходит деинтеркалирование хлорида металла из графитовой матрицы, при этом часть связанного с аммиаком хлорида оказывается на поверхности графитовых частиц, а часть остается в межкристаллитных областях. Данный вывод делается прежде всего на основании результатов рентгеновской дифракции, из которых следует, что после обработки ИСГХМ аммиаком идентифицируются только фазы аммиачного комплекса хлорида металла и графита, но при этом не рассматривается возможность того, что в результате образования комплекса с существенно большим, чем у самого хлорида параметром решетки, графит аморфизуется. Об этом может свидетельствовать нехарактерно слабая интенсивность уширенных графитовых линий на дифрактограммах образцов ИСГХМ, насыщенных аммиаком (**рисунок 15**). Возможно, аммиак воздействует на ИСГХМ аналогичным с водой или другими растворителями образом, с той лишь разницей, что он проходит на всю глубину заполненных хлоридом графитовых галерей, а затем часть хлорида вымывается из краевых областей, «запирая» аммиачный комплекс внутри частично аморфизовавшихся графитовых чешуек.

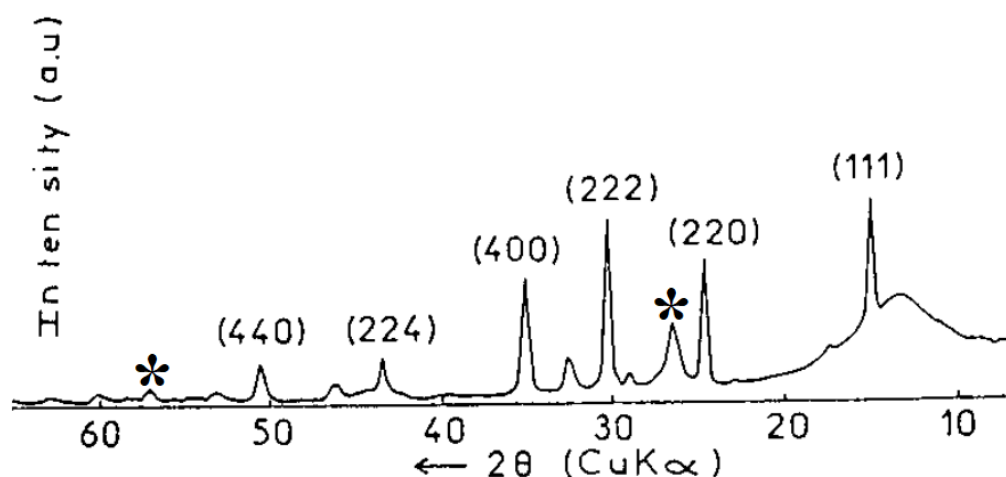


Рисунок 15 – Дифрактограмма образца $C_9MgCl_2 \cdot 6NH_3$ [154]. Индексами Миллера (hkl) обозначены пики, соответствующие гексааммиакату хлорида магния $Mg(NH_3)_6Cl_2$, символом * – низкоинтенсивные, уширенные пики графита. Пики исходного ИСГ C_9MgCl_2 не идентифицируются

Таким образом, полученный аддукт не является в полном смысле слова интеркалированным соединением (intercalation compound), но может быть отнесен, как предлагается в работе [154], к соединениям включения (inclusion compounds) или же к окклюдивным комплексам (occlusion complexes) [155]. Для того, чтобы отличать «истинно» интеркалированные соединения от соединений включения, авторы [155] предлагают перейти от общепринятой для ИСГ формы записи брутто-состава, например, C_5CuCl_2 к $\{5C\}CuCl_2 \cdot 5,9NH_3$.

Кроме аммиачных комплексов, хлориды переходных металлов способны также образовывать комплексы с производными аммиака – аминами [156]. В работе [157] было подтверждено, что и ИСГ с $FeCl_3$ вступают во взаимодействие с некоторыми длинноцепочечными алкиламинами. Так, после обработки в течение 6 часов при $90\text{ }^\circ\text{C}$ ИСГ- $FeCl_3$ 1-ой ступени додециламином (ДА) на дифрактограмме полученного вещества наблюдается полная аморфизация: не идентифицируются ни пики ИСГ, ни пики графита, ни пики $FeCl_3$. Единственный рефлекс, обнаруженный с помощью метода малоуглового рассеяния в диапазоне углов 2θ равном $0,5\text{--}3,0\text{ }^\circ$, исследователи отнесли к 001 рефлексу первой ступени ИСГ- $FeCl_3$ -ДА с толщиной заполненного слоя 35 \AA . По версии авторов статьи додециламин интеркалируется в ИСГ- $FeCl_3$ (данные о количестве внедренного амина не приводятся), образуя с хлоридом комплекс внутри графитовых галерей. Обработка ультразвуком в пиридине при комнатной температуре приводит к расщеплению графита с

образованием мультиграфеновых структур с нанесенной магнитной металлсодержащей фазой: Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, образовавшейся при восстановлении амином FeCl_3 (рисунок 16).

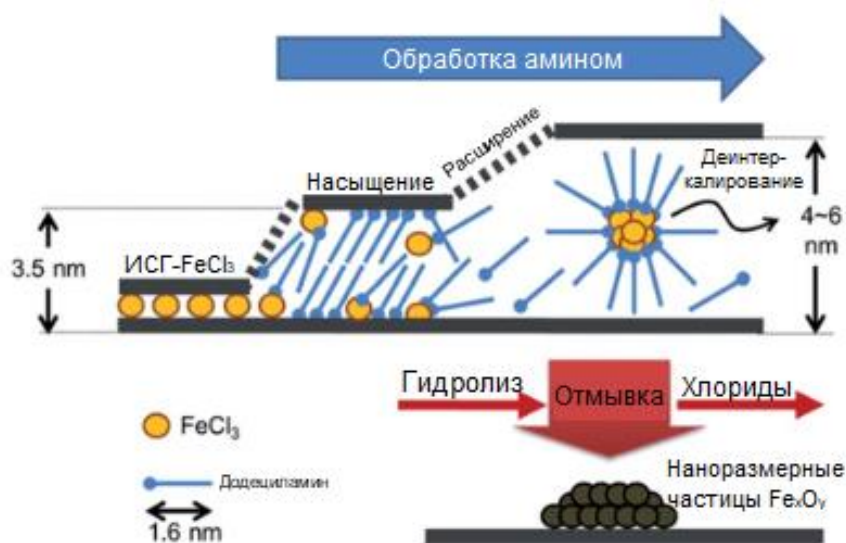


Рисунок 16 – Схема обработки ИСГ- FeCl_3 додециламином и расширение образовавшегося аддукта в ультразвуке с получением мультиграфеновых структур с нанесенной оксидной фазой [157]

В завершении этого раздела стоит отметить, что в литературе достаточно подробно освещены вопросы, связанные с получением и структурой различных ИСГХМ. Однако сами по себе ИСГХМ из-за низких степеней расширения не являются хорошей основой для получения низкоплотных композитов углеродных материалов с металлосодержащими фазами, но могут стать таковой после обработки их различными агентами. Наиболее перспективными в этом отношении видятся аммиак и его производные, которые, взаимодействуя с ИСГХМ, делают его структуру, по-видимому, чем-то похожей на структуру окисленного графита, используемого для получения терморасширенного графита с низкой насыпной плотностью. При терморасширении аминных комплексов ИСГХМ, за счет большого количества изначально связанных с хлоридом металла газов, должно происходить эффективное расширение графитовой матрицы, а их восстановительная природа должна способствовать их восстановлению до чистых металлов. Состав, структура, свойства этих комплексов должны быть отдельно исследованы, так как имеющиеся отрывочные и противоречивые данные не позволяют сделать о них однозначных выводов.

1.2.3. Интеркалирование соединений благородных металлов в графит

Благородные металлы, как и металлы триады железа, могут внедряться в графит в виде хлоридов и бромидов [116], однако некоторые из них могут образовывать устойчивые комплексы с хлором, например, HAuCl_4 (кристаллизующийся в виде двуводного комплекса $[\text{H}_5\text{O}_2]^+[\text{AuCl}_4]^-$) или H_2PtCl_6 ($[\text{H}_3\text{O}]_2^+[\text{PtCl}_6]^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Эти комплексы, обладающие свойствами сильных кислот Бренстеда, также могут быть проинтеркалированы в графит [158]. Еще одним уникальным свойством обладают непосредственно сами галогениды золота. Будучи плоскими молекулами, они, внедряясь в графит, формируют заполненный слой толщиной порядка 6,70-6,90 Å, в то время как для галогенидов других переходных металлов эта величина составляет 9,30-9,50 Å. Благодаря такому строению ИСГ с AuCl_3 обладают рядом необычных электронных свойств, таких как, существенно большая, нежели у самого графита, парамагнитная восприимчивость Паули [159] или обнаружение для этих соединений эффекта де Хааза – ван Альфена [160]. Кроме того, разложение при нагревании галогенидов золота и платины приводит к выделению чистых металлов, которые при этом очень устойчивы к окислению. Все это делает ИСГ с хлоридами благородных металлов крайне интересным объектом для исследования, в том числе и с точки зрения получения металлосодержащих композитов.

Хлорид золота (III) существует в виде димера Au_2Cl_6 . При нагревании он разлагается с образованием свободного хлора:



поэтому хлорид золота, как и хлорид железа (III), является самовнедряющимся в графит веществом. Синтез ИСГ с AuCl_3 по газофазному градиентному методу подробно описан в работе [161]. Варьируя температурный градиент в пределах от 200 до 300 °С, авторам удалось синтезировать ИСГ- AuCl_3 от первой до четвертой ступени. Брутто-формулу полученных соединений можно представить, как $\text{C}_{12,5n}\text{AuCl}_3$ (n – номер ступени), толщина заполненного слоя составила 6,80 Å. Несколько иные данные приводятся в работе [114]. Полученным по аналогичной методике ИСГ- AuCl_3 , приписывается общая формула $\text{C}_{14n}\text{AuCl}_3$ с несколько более смещенным в сторону графита соотношением С : Au и чуть большей толщиной заполненного слоя 6,86 Å. В работе [160] была продемонстрирована возможность

синтеза ИСГ- AuCl_3 и безградиентным методом. Для получения более кристаллически упорядоченных образцов процесс проводился под избыточным давлением хлора в течение нескольких недель. Однако вне зависимости от выбранных методик получения ИСГ авторы сходятся во мнении о том, что AuCl_3 находится в межслоевом пространстве графита в виде Au_2Cl_6 , сохраняя таким образом свою собственную плоскую молекулярную структуру.

По газофазному синтезу ИСГ- PtCl_4 существует довольно ограниченное количество публикаций, и далеко не во всех исследованиях удается получить однофазные образцы. Так, например, даже в относительно недавней работе [162], связанной с получением ИСГ с PtCl_4 авторы сообщают об образовании в ходе реакции (условия: массовое соотношение графит : PtCl_4 – 3,3 к 1, температура – 450 °С, давление хлора – 0,3 МПа, продолжительность синтеза – 7 дней) лишь смеси ИСГ- PtCl_4 и графита, в которой содержание PtCl_4 составляло всего 15%_{масс.}.

Однофазные же образцы были получены по схожим методикам только в [163] и [164]. По данным [164] ИСГ- PtCl_4 третьей ступени, имеющее брутто-состав $\text{C}_{48}\text{PtCl}_4$ ($d_i = 9,36 \text{ \AA}$) может быть синтезировано путем нагревания смеси графита и гексагидрата H_2PtCl_6 в запаянной ампуле, заполненной сухим хлором в ходе выдержки в течение 3-ех суток в муфельной печи при температуре 150 °С. Отмывка от непрореагировавших хлор-платиновых соединений осуществлялась концентрированной соляной кислотой. Повышение температуры до 240 °С приводит якобы к уменьшению доли внедренного хлорида до $\text{C}_{70}\text{PtCl}_4$, хотя номер ступени при этом сохраняется. Дифрактограммы, однозначно подтверждающие образование ИСГ- PtCl_4 , авторами, увы, не приводятся.

В работе [158] рассматривается возможность осуществления жидкофазного синтеза ИСГ- HAuCl_4 и ИСГ- H_2PtCl_6 . Ее суть заключается в пропускании хлора через расплав гидратов тетрахлораурановой или гексахлорплатиновой кислот в смеси с графитом. Данная методика позволяет получить ИСГ следующих составов: $\text{C}_{25}\text{HAuCl}_4$ (1-ая ступень, $d_i = 6,74 \text{ \AA}$), $\text{C}_{64}\text{HAuCl}_4$ (2-ая ступень, $d_i = 6,75 \text{ \AA}$), $\text{C}_{41}\text{H}_2\text{PtCl}_{5,6}$ (2-ая ступень, $d_i = 9,18 \text{ \AA}$). По этим данным можно сделать вывод о том, что интеркалирование хлоридов в виде комплексов не приводит к существенным изменениям в структуре ИСГ (значения толщин заполненных слоев довольно близки), однако соотношение углерод : металл оказывается сильно

смещенным в сторону графита, что может быть связано либо с интеркалированием кислот в виде гидратов, либо с какими-то неточностями в определении состава (автор, к сожалению, не приводит эту методику).

Как уже отмечалось ранее, ИСГ- HNO_3 является заряженной матрицей и способно вступать в обменные взаимодействия, например, с серной кислотой, не способной к интеркалированию без стороннего окислителя [62]. Тот же самый подход был использован в работе [89] для интеркалирования H_2PtCl_6 . В ней нитрат графита 2-5 ступеней добавлялся к расплаву H_2PtCl_6 в собственной кристаллизационной воде при 80 °С. В ходе реакции происходит обмен нитрат анионов на анионы $[\text{HPtCl}_6]^-$ и образование ИСГ- H_2PtCl_6 второй ступени (вне зависимости от номера ступени исходно взятого нитрата графита) с толщиной заполненного слоя 9,25 – 9,30 Å (рисунок 17).

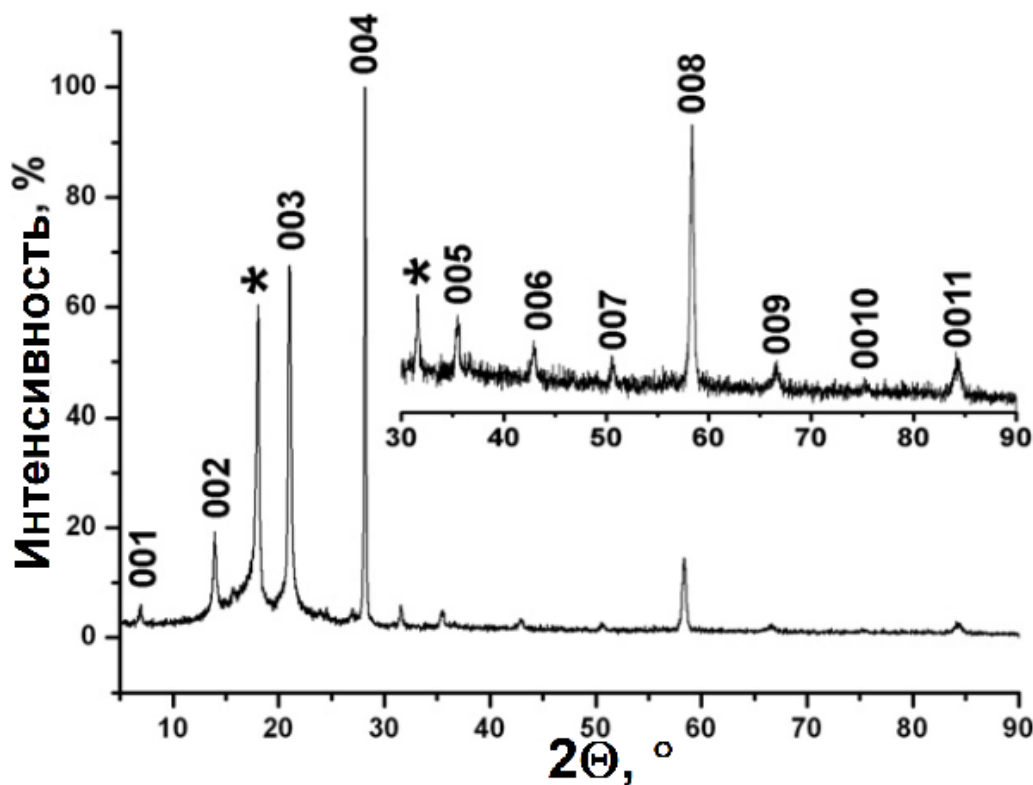


Рисунок 17 – Дифрактограмма ИСГ- H_2PtCl_6 , полученного по обменной реакции с нитратом графита [89]. * - рефлексы тефлоновой пленки

К сожалению, авторы не приводят данных о составе полученного ИСГ, но судя по виду дифрактограммы, оно хорошо упорядоченно, при этом на ней отсутствуют пики исходного нитрата графита, что может свидетельствовать о полном замещении азотной кислоты.

Таким образом, проведение обменных реакций с нитратом графита – это наиболее простой способ получения однофазных ИСГ с хлор-платиновыми соединениями, по которому к тому же доля внедренного вещества оказывается максимальной. В литературе отсутствуют сведения о получении аналогичным образом ИСГ с другими подобными гексахлорплатиновой кислоте комплексами, хотя не видится никаких объективных причин, препятствующих возможности осуществления этих взаимодействий.

1.3. Способы получения терморасширенного графита с металлсодержащей фазой

Как уже отмечалось ранее, терморасширенный графит, благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам, находит применение при создании широкого спектра продуктов и изделий, наиболее востребованным из которых является гибкий графитовый лист, используемый при производстве различных уплотнительных материалов [165]. Другие перспективные направления применения ТРГ открывает его модификация металлсодержащими фазами. Среди них можно выделить получение ТРГ с ферритмагнитными фазами, который может использоваться в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов с поверхности воды при их разливах в результате аварий или утечек [166,167]. Кроме того, существуют работы по модифицированию ТРГ различными металлами и сплавами с целью использования таких композитов для создания экранов, препятствующих распространению электромагнитного излучения [168,169]. Также на основе расширенного графита, на поверхности которого находится железо, может быть получен сорбент пригодный для очистки воды от солей тяжелых металлов [170,171]. Композиты ТРГ с благородными металлами или их соединениями могут служить основой для создания высокочувствительных сенсоров [11,172]. Еще одним перспективным направлением использования металлсодержащего ТРГ является катализ. Металл на поверхности графита может выступать в качестве активной каталитической фазы, например, для роста углеродных нанотрубок или в процессах Фишера-Тропша, а также представлять собой каталитически-активный слой газодиффузионного электрода для топливных

элементов, а графит в качестве инертной теплопроводящей пористой подложки [9,173,174].

При нанесении металлсодержащей фазы на терморасширенный графит и формировании композиционных материалов могут использоваться два принципиально разных подхода. В первом из них в качестве объекта для модификации используется уже полученный на основе, например, нитрата или бисульфата графита ТРГ. Во втором же процесс нанесения частиц металлсодержащей фазы совмещен с процессом терморасширения графита. Каждый из этих подходов имеет свои преимущества и недостатки и должен быть рассмотрен подробно.

1.3.1. Нанесение металлсодержащей фазы на поверхность терморасширенного графита

В соответствии с этим подходом в стандартную схему получения ТРГ (рисунк 7) добавляются стадия нанесения на ТРГ прекурсора образования металлсодержащей фазы и стадия термообработки промежуточного продукта ТРГ/прекурсор, в ходе которой происходит разложение прекурсора с формированием на поверхности ТРГ частиц металлсодержащей фазы (рисунк 18).

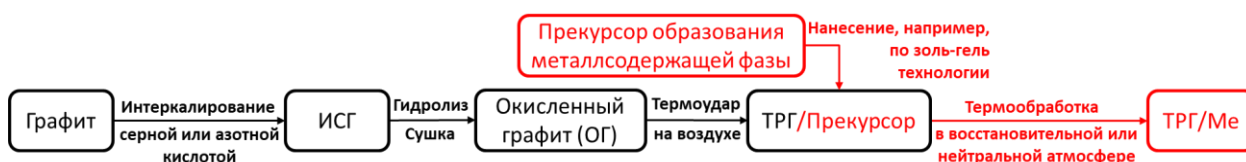


Рисунок 18 – Блок-схема получения композита ТРГ/металл путем нанесения на него прекурсора для образования металлсодержащей фазы с последующей термообработкой

Данный подход используется во многих работах по синтезу ТРГ с нанесенной металлсодержащей фазой. Рассмотрим лишь несколько актуальных примеров, на которых можно будет выявить возможности и ограничения данного метода.

В статье [175] описано получение композитов ТРГ/CoNi с целью их использования для поглощения электромагнитного излучения. Для синтеза данных композитов использовался ТРГ, полученный из ОГ на основе нитрата графита. Температура вспенивания 900 °С, данные по насыпной плотности ТРГ не приводятся. В качестве прекурсоров использовались практически безводные CoCl_2

и NiCl_2 . Для равномерного распределения прекурсоров по поверхности частиц ТРГ хлориды, графит и этиленгликоль обрабатывались ультразвуком в течение 30 минут. После этого к смеси при перемешивании добавлялись карбамид, гидразин гидрат и твердый NaOH , выступающие в качестве восстановителей. Наконец, смесь помещалась в автоклав на 16 часов и выдерживалась при температуре $160\text{ }^\circ\text{C}$. Для удаления побочных продуктов реакции композиты ТРГ/ CoNi промывались деионизованной водой и высушивались под вакуумом в течение 10 часов. По данным ПЭМ размер частиц Co/Ni сплава на ТРГ составляет от 100 до 500 нм, по данным СЭМ можно сделать вывод о их равномерном распределении по поверхности ТРГ. Композит ТРГ/ CoNi оказался более эффективным с точки зрения использования его в качестве поглотителя электромагнитного излучения, чем сам Co/Ni сплав.

Для аналогичных целей авторами работы [176] был осуществлен синтез композитов ТРГ/ Fe_3O_4 . Прекурсор был приготовлен следующим образом: гексагидрат хлорида железа (III) и полиэтиленгликоль (ПЭГ 2000) растворялись в этиленгликоле, после чего к ним добавлялся этилендиамин; затем смесь помещалась автоклав при $200\text{ }^\circ\text{C}$ на 6 часов. Путем промывки водой и центрифугирования из смеси выделялись нанопластинки гликолята железа. К ТРГ, полученному при $700\text{ }^\circ\text{C}$, добавлялись прекурсор и вода. Полученная дисперсия гомогенизировалась, затем жидкость отфильтровывалась. Наконец, промежуточный продукт ТРГ/прекурсор выдерживался в атмосфере азота при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2-ух часов, в результате чего образовывался композит ТРГ/ Fe_3O_4 . Полученный Fe_3O_4 равномерно распределен на ТРГ в основном в виде наноразмерных колец диаметром 100-200 нм (**рисунок 19**).

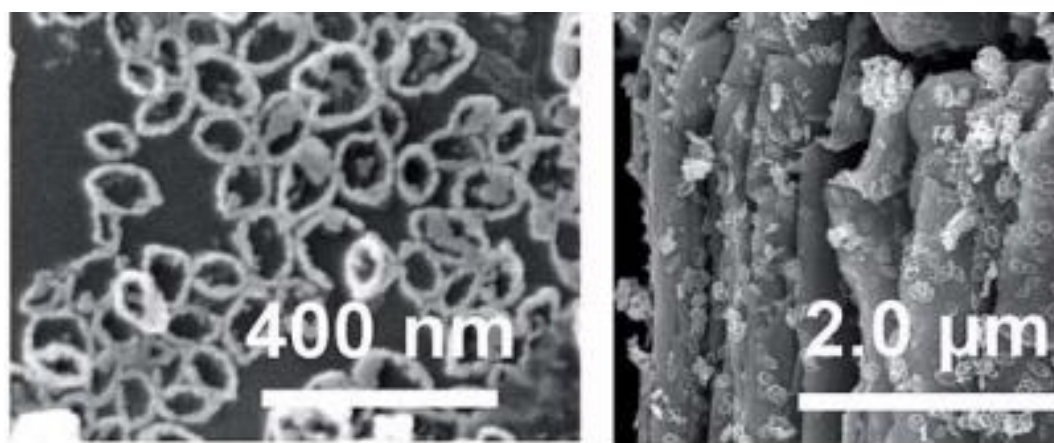


Рисунок 19 – СЭМ-изображения поверхности композита ТРГ/ Fe_3O_4 [176]

Для получения магнитного сорбента нефти и жидких углеводородов авторами статьи [177] был получен композит ТРГ/ MnFe_2O_4 . В качестве прекурсоров были выбраны тетрагидрат хлорида марганца (II) и нонагидрат нитрата железа (III). Их водные растворы были смешаны при нагревании с лимонной кислотой и ТРГ, полученным при микроволновом расширении ИСГ на основе бисульфата графита. Затем к смеси добавлялся водный раствор аммиака до образования слабощелочной среды. Вода полностью выпаривалась, после чего промежуточный продукт ТРГ/прекурсор нагревался в муфельной печи и выдерживался при температуре 700 °С в течение двух часов. Полученный композит ТРГ/ MnFe_2O_4 с частицами ферритной фазы около микронного размера отличается относительно высоким значением намагниченности насыщения (до 20 эме/г) и эффективно поглощает сырую нефть и моторное масло (сорбционная емкость по отношению к ним составляет порядка 30-35 г/г).

Из рассмотренных примеров можно сделать следующий вывод: метод нанесения металлсодержащей фазы на ТРГ позволяет очень тонко управлять морфологией и размерами частиц металлсодержащей фазы, однако трудно представить, чтобы такой подход мог выйти за рамки лабораторного эксперимента. Потенциальные направления применения металлсодержащего ТРГ требуют его получения в больших количествах, при этом сам ТРГ – это легкая низкоплотная пеноподобная масса, поэтому любая его постобработка (особенно такая сложная и многостадийная) будет всегда низкопроизводительным процессом. В связи с этим, более перспективным видится подход, не требующий постобработки ТРГ.

1.3.2. Получение металлсодержащего ТРГ путем термообработки прекурсора с солями металлов с последующим восстановлением

Совмещение процессов терморасширения с образованием металлсодержащей фазы позволит избежать необходимости осуществлять малопроизводительную и трудозатратную постобработку ТРГ. Для этого необходимо внести прекурсор образования металлсодержащей фазы в окисленный графит или сам графит должен быть проинтеркалирован соединением, формирующим в условиях терморасширения металлсодержащую фазу. Рассмотрим для начала первый вариант (рисунок 20).



Рисунок 20 – Блок-схема получения металлсодержащего ТРГ путем введения прекурсора в окисленный графит с последующей термообработкой

Данная схема подразумевает введение прекурсора в ОГ и терморасширение промежуточного продукта ОГ/прекурсор на воздухе. Образующаяся оксидная фаза, если это необходимо, может быть восстановлена в токе водорода или метана.

В статье [178] окисленный графит, полученный на основе бисульфата графита, выдерживался в насыщенном растворе хлорида железа (III) с добавлением нитратов кобальта или никеля, а затем высушивался. Различные кислородные группы в большом количестве присутствующие на поверхности частиц окисленного графита, а также в дефектах, трещинах и полостях графитовой матрицы являются центрами сорбции солей металлов, поэтому в результате обработки получался модифицированный промежуточный продукт ОГ/прекурсор, из которого при терморасширении на воздухе при температурах 800-1000 °С образовывался композит ТРГ/MFe₂O₄ (M = Co, Ni), с насыпной плотностью 3-4 г/л. Ферритная фаза в виде отдельных частиц субмикронного размера и их более крупных агломератов оказывалась равномерно распределена по поверхности ТРГ. Данный композит обладал намагниченностью насыщения до 43 эме/г и сорбционной емкостью по нефти до 50 г/г.

Для получения магнитных композитов ТРГ/феррит в качестве прекурсоров образования металлсодержащей фазы могут использоваться различные водорастворимые соли трехвалентного железа (хлориды или нитраты) в смеси с нитратами Mg, Co, Ni (таблица 7). Итоговое содержание ферритной фазы на ТРГ во многом зависит от структуры окисленного графита, которая напрямую связана со способом его получения. Чем более дефектным оказывается ОГ, тем большее количество солей останется в нем после пропитки растворами прекурсоров. Так, например, при одинаковых режимах пропитки и терморасширения содержание ферритной фазы оказывается в 1,5-2 раза выше в случае, если обработке подвергался ОГ на основе бисульфата графита, а не нитрат графита, полученный по электрохимическому способу [179].

Таблица 7.

Зависимость содержания ферритной фазы от условия получения ТРГ/ MFe_2O_4 [179].

Тип ИСГ	Соль Fe^{3+}	Соль Me^{2+}	Температура терморасширения, °C	Содержание феррита, % _{масс.}
Бисульфатный	FeCl_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1000	52
Э/х нитратный	FeCl_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1000	31
Бисульфатный	FeCl_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	800	46
Э/х нитратный	FeCl_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	800	24
Бисульфатный	FeCl_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1000	53
Э/х нитратный	FeCl_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1000	22
Бисульфатный	FeCl_3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1000	55
Э/х нитратный	FeCl_3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1000	28
Бисульфатный	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1000	52

При расширении на воздухе при высоких температурах соли металлов неизбежно разлагаются с образованием оксидов, поэтому в работе [180] исследовалась возможность восстановления оксидов железа на поверхности композита ТРГ/ Fe_xO_y . Процесс проводился в токе водорода 0,1 л/мин при 600 °C в течение 2 часов. Было показано, что в ходе восстановления исходная железосодержащая фаза, представленная на 93% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, практически полностью переходит в $\alpha\text{-Fe}$, при этом намагниченность насыщения увеличивается с 1,6 эме/г для ТРГ/ Fe_xO_y до 35,0 эме/г для ТРГ/ Fe .

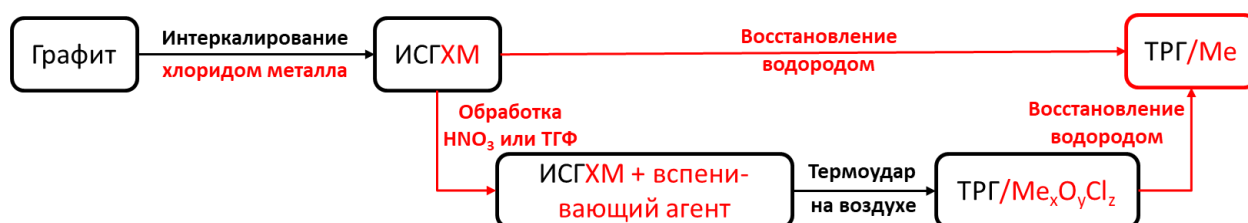


Рисунок 21 – Блок-схема получения композитов ТРГ/Ме за счет обработки графита, проинтеркалированного прекурсором образования металлсодержащей фазы

В альтернативном варианте прекурсор образования металлсодержащей фазы вводится не путем пропитки ОГ в растворе соли, а путем интеркалирования хлорида металла в графит (**рисунок 21**).

При терморасширении ИСГХМ диспергирующее давление образующихся газов оказывается существенно меньше, чем при разложении ИСГ с кислотами из-за существенно больших температур кипения хлоридов и меньших объемов выделяющихся веществ, поэтому иногда целесообразно добавить к ИСГХМ «вспенивающий агент» с тем, чтобы насыпная плотность полученного из ИСГХМ расширенного графита была сопоставима с плотностями, получаемыми при разложении нитратов или бисульфатов графита или ОГ на их основе.

Авторы статьи [181] продемонстрировали возможность получения графита с нанесенными биметаллическими частицами железа-платины. Для этого графит был проинтеркалирован FeCl_3 (для получения второй ступени использовался газофазный безградиентный способ, соотношения графит : хлорид взяты, как 1 : 1, температура проведения процесса – 450 °С, время синтеза – 24 часа), а затем к ИСГ- FeCl_3 был коинтеркалирован PtCl_4 (для этого ИСГ- FeCl_3 в соотношении 1 : 1 был запаян в односекционной ампуле заполненной сухим хлором с $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ампула выдерживалась при температуре 240 °С в течение суток). К сожалению, авторы не приводят дифрактограммы подтверждающие образование именно тройного интеркалированного соединения, а также данные о составе получившегося ТИСГ- FeCl_3 - PtCl_4 . Тем не менее ими продемонстрирована возможность восстановления хлоридов до сплава чистых металлов водородом при пропускании газа через ТИСГ при 600 °С в течение 4-х часов. Обнаружено, что при разложении ТИСГ и восстановлении хлоридов происходит лишь незначительное расширение графита, на поверхности которого по данным РФА и СЭМ образуются частицы сплава Fe-Pt, а также частицы индивидуальных металлов в виде капель субмикронного размера и их более крупных агломератов (**рисунок 22**).

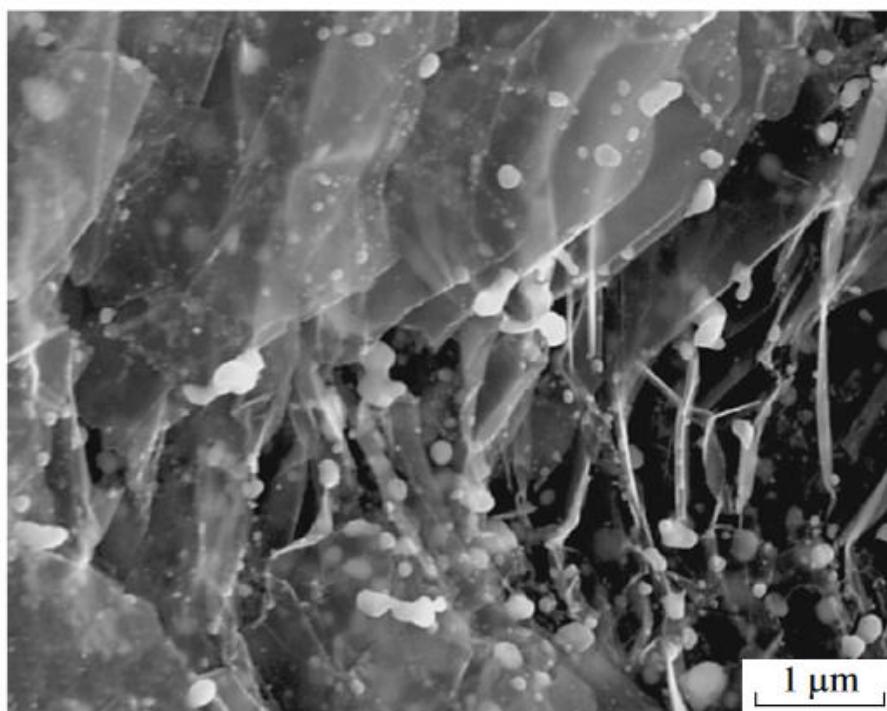


Рисунок 22 – СЭМ-изображение поверхности графита с нанесенными частицами Fe, Pt, Fe-Pt [181]

Авторами работы [182] также был получен железосодержащий магнитный сорбент путем восстановления ИСГ- FeCl_3 водородом. Причем в работе сравнивались два метода нанесения частиц металла: через пропитку ТРГ раствором цитрата железа с последующей сушкой промежуточного продукта ТРГ/прекурсор и его термообработкой в восстановительной атмосфере с образованием композита ТРГ/Fe и через восстановление ИСГ- FeCl_3 . Композит ТРГ/Fe, полученный по первому способу, характеризуется относительно невысокой намагниченностью насыщения (около 10 эме/г), размеры частиц железа составляют порядка 1 мкм. ТРГ/Fe, полученный по второму способу, отличается несколько большим размером частиц металла и существенно большей намагниченностью (до 40 эме/г), что, очевидно, связано с бóльшим общим содержанием железа в образце.

Авторы работы [146] показали, что обработка ИСГ- FeCl_3 дымящей азотной кислотой приводит к тому, что насыпная плотность композита ТРГ/ $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$, полученного при терморасширении на воздухе аддуктов ИСГХМ/вспенивающий агент, оказывается на порядок меньше, чем при терморасширении самого ИСГ- FeCl_3 (5-6 г/л против 60-80 г/л). Восстановление металлсодержащей фазы на ТРГ до $\alpha\text{-Fe}$ производилось путем выдержки ТРГ в токе водорода 60 мл/мин при температуре 600 °С в течение 2-х часов. Наилучшие полученные авторами образцы

ТРГ/Fe показывают сорбционную емкость по нефти и октану порядка 20-22 г/г, намагниченность насыщения равную 50 ± 3 эме/г при общем содержании железа в образце порядка 23%_{масс.}

Таким образом, совмещение процессов терморасширения и образования металлсодержащей фазы существенно упрощает технологию получения металлсодержащего ТРГ, однако весь положительный эффект от этого практически нивелируется, если стоит задача получения именно композитов ТРГ/металл, так как в этом случае необходимо снова производить постобработку ТРГ для проведения операции восстановления металлсодержащей оксидной фазы до чистой металлической.

В завершении этого раздела хотелось бы привести сравнение достоинств и недостатков различных методов синтеза металлсодержащего терморасширенного графита:

1. Постобработка ТРГ:

Осуществимость тонкого управления составом металлсодержащей фазы, морфологией и размерами частиц за счет возможности использования различных прекурсоров и варьирования условий их нанесения и разложения в широких пределах;

Очень низкая производительность, которая принципиально не может быть повышена из-за свойств самого ТРГ.

2. Нанесение металлсодержащей фазы при терморасширении модифицированного ОГ:

Масштабируемый процесс;

Меньше параметров, которые можно регулировать, чтобы добиться получения частиц металлсодержащей фазы с нужными характеристиками;

Стадия постобработки оказывается необходима, если требуется получить именно композит ТРГ/Me.

3. Нанесение металлсодержащей фазы при терморасширении проинтеркалированного прекурсором ИСГ:

Прекурсор химически связан с графитом, поэтому при его разложении образующаяся металлсодержащая фаза должна быть равномерна распределена по поверхности графита;

Число возможных прекурсоров ограничено, так как воспроизводимые методики известны только для интеркалирования галогенидов металлов;

Синтез ИСГХМ газофазным методом осуществить сложнее, чем синтез ИСГ с кислотами, однако не возникает проблем, связанных с необходимостью получения ОГ и утилизации большого количества промывных вод;

При разложении ИСГХМ зачастую не удастся получить ТРГ с низкой насыпной плотностью и восстановленной металлической фазой, поэтому необходимы стадии модифицирования ИСГХМ вспенивающим агентом и/или восстановления.

Из проведенного сравнения видно, что модифицировать первый метод возможно только лишь с точки зрения поиска новых прекурсоров образования металлсодержащей фазы и оптимизации условий их нанесения на ТРГ и последующего разложения/восстановления. Однако это не решает принципиальной проблемы, связанной с низкой производительностью процесса.

Модифицировать второй метод можно было бы путем совмещения стадий терморасширения и восстановления. Для этого необходимо найти вещество, которое будучи добавленным к смеси ОГ/прекурсор, было бы способно в условиях терморасширения восстанавливать продукты разложения прекурсора сразу до металла, либо найти прекурсоры, разлагающиеся до чистого металла без восстановления. При этом процесс нужно проводить в бескислородной среде.

Для модифицирования третьего способа необходимо к тому же, чтобы восстановитель выступал в качестве вспенивающего агента. На эту роль мог бы подойти аммиак (или его производные), который как известно, способен реагировать с ИСГХМ. Кроме того, само изучение комплексов ИСГХМ- NH_3 (ИСГХМ- RNH_2) является интересной задачей с фундаментальной точки зрения, так как несмотря на то, что возможность их образования известна еще с середины прошлого века, число работ по этой теме в научной литературе очень невелико, при этом зачастую в них приводятся противоречивые данные касательно природы, строения и условий получения этих соединений.

2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные вещества

В качестве исходного вещества для получения углеродных материалов в работе был использован природный чешуйчатый графит с размером частиц 200-315 мкм (химически очищенный, содержание углерода 99,7 %).

Для синтеза нитрата графита использовалась концентрированная азотная кислота (х.ч., 98 масс.%, $\rho = 1,51 \text{ г/см}^3$), для промывки НГ и получения ОГ – деионизованная вода.

Для получения металлсодержащих углеродных материалов на основе ТРГ из ОГ, последний смешивался со следующими солями: девятиводный нитрата железа (III) (х.ч.), шестиводный нитрата кобальта (II) (х.ч.), шестиводный нитрата никеля (II) (х.ч.), меламин (х.ч.).

Для синтеза графита, интеркалированного соединениями переходных металлов, использовались: безводный хлорида железа (III) (х.ч.), безводный хлорида кобальта (II) (х.ч.), безводный хлорида никеля (II) (х.ч.); шестиводная гексахлорплатиновая кислота (х.ч.); золото (999 проба).

При промывке ИСГ- MCl_x от избытка непрореагировавших хлоридов использовался изопропиловый спирт (х.ч.), соляная кислота (х.ч.) (х.ч., 38%, $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), деионизованная вода.

Для насыщения ИСГ- MCl_x жидкими аммиаком и алкиламинами: 25%-водный раствор аммиака, 38%-водный раствор метиламина, 70%-водный раствор этиламина.

В процессе исследований сорбционных свойств материалов были использованы октан (х.ч., $\rho = 0,70 \text{ г/см}^3$, $\mu = 0,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), нефть западносибирского месторождения 1.0.1.1 ГОСТ Р 51858–2002 ($\rho = 0,82 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,9 \text{ мПа}\cdot\text{с}$), дистиллированная вода.

2.2. Методики синтеза

Конечными объектами исследования служили образцы композитов ТРГ с металлсодержащими фазами, синтезированные в соответствии с разработанными в работе подходами за счет либо термического расширения смеси окисленного

графита с нитратами металлов и меламинам, либо при термической обработке аддуктов, полученных при взаимодействии интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов с аммиаком, метил- или этиламиноам.

2.2.1. Методика синтеза нитрата графита

Синтез нитрата графита осуществляли взаимодействием графита с 98%-ой азотной кислотой в массовом соотношении 1:1,5 (для получения II ступени) или 1:0,5 (для получения IV ступени) при интенсивном перемешивании в тефлоновом стакане в течение 30 минут при комнатной температуре.

2.2.2. Методика получения окисленного графита и получения смесей ОГ с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и меламинам

Окисленный графит на основе ИСГ с азотной кислотой 2-ой ступени получали путём промывки нитрата графита водой до образования слабокислой среды ($\text{pH} \approx 6$), затем ОГ фильтровали от избытка влаги на стеклянном фильтре и сушили на воздухе в течение 6 часов при 60 °С.

Модифицирование окисленного графита проводилось путем его смешения с нитратом(-ами) металла(-ов) и восстановителем (меламинам). Полученная смесь помещалась в сушильный шкаф, нагретый до температуры 60 °С на 1 час. При этом происходило плавление гидратов в собственной кристаллизационной воде и часть воды испарялась. Затем к смеси ОГ/нитрат добавлялся меламин, и она выдерживалась в аналогичных условиях еще 1 час. Для окончательной гомогенизации смеси она перетиралась в ступке с получением однородного сыпучего порошка. Составы смесей приведены в **таблице 8** и подобраны таким образом, чтобы при полном восстановлении металла, его количество во всех образцах ТРГ было примерно одинаковым.

Таблица 8.

Составы смесей для получения модифицированного окисленного графита.

Обозначение	Массовые доли компонентов в смеси, %				
	ОГ	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Меламин
ОГ-Fe(0)	29,4	70,6	0	0	0
ОГ-Fe(25)	25,0	60,0	0	0	15,0
ОГ-Fe(50)	21,7	52,2	0	0	26,1
ОГ-Fe(75)	19,2	46,2	0	0	34,6
ОГ-Co(0)	37,0	0	63,0	0	0
ОГ-Co(75)	25,2	0	42,8	0	32,0
ОГ-Ni(0)	37,0	0	0	63,0	0
ОГ-Ni(75)	25,2	0	0	42,8	32,0
ОГ-FeCo	27,7	32,6	23,5	0	16,1
ОГ-FeNi	27,7	32,6	0	23,5	16,1
ОГ-CoNi	30,5	0	25,9	25,9	17,7
ОГ-FeCoNi	28,6	22,5	16,1	16,1	16,6

2.2.3. Методика синтеза интеркалированных соединений графита с FeCl_3

Как было отмечено в литературном обзоре, существуют два принципиально разных способа внедрения FeCl_3 в графит из паровой фазы: безградиентный и градиентный. В работе были опробованы оба этих подхода.

При безградиентном способе синтеза графит и обезвоженный FeCl_3 в стехиометрических соотношениях (в предположении, что соединению n -ной ступени соответствует брутто-формула $\text{C}_{6n}\text{FeCl}_3$) помещались в один отсек односекционной ампулы и выдерживались в муфельной печи при заданной температуре в течение 24 часов. Условия синтеза различных ступеней приведены в **таблице 9**. По прошествии заданного времени ампулу извлекали из печи, охлаждали и вскрывали. За один синтез получали от 5 до 7 грамм ИСГ.

Таблица 9.

Условия синтеза ИСГ-FeCl₃ различных ступеней безградиентным способом.

Получаемое ИСГ	Массовые доли реагентов, %		Температура синтеза, °С
	С _{гр.}	FeCl ₃	
ИСГ-FeCl ₃ -I	30,7	69,3	355
ИСГ-FeCl ₃ -II	47,0	53,0	393
ИСГ-FeCl ₃ -III	57,1	42,9	455
ИСГ-FeCl ₃ -IV	63,9	36,1	498
ИСГ-FeCl ₃ -V	68,9	31,1	517
ИСГ-FeCl ₃ -VI	72,7	27,3	523
ИСГ-FeCl ₃ -VII	75,6	24,4	528

В случае синтеза ИСГ-FeCl₃ градиентным методом берут заведомый избыток хлорида. Графит и хлорид помещают в разные отсеки двухсекционной ампулы, которые с помощью градиентной печи нагреваются до разных температур. В дальнюю от края трубки секцию засыпается хлорид железа, в ближнюю с помощью шпателя аккуратно закладывается графит. Условия синтеза различных ступеней приведены в **таблице 10**.

Таблица 10.

Условия синтеза ИСГ-FeCl₃ различных ступеней градиентным способом.

Получаемое ИСГ	Соотношения реагентов, масс. части		Температура, °С	
	С _{гр.}	FeCl ₃	секции с С _{гр.}	секции с FeCl ₃
ИСГ-FeCl ₃ -I	1	5	355	300
ИСГ-FeCl ₃ -II	1	4	397	300
ИСГ-FeCl ₃ -III	1	3	455	300
ИСГ-FeCl ₃ -IV	Условия получения 4-ой и более высоких ступеней не были подобраны и определены			

На всем протяжении подготовки ампулы важно стараться избежать попадания графита в секцию с хлоридом и наоборот. После заполнения секции с графитом пробирку отпаивают на горелке и получают заполненную 2-ух секционную ампулу (**рисунок 23**). Ампулу помещают в заранее нагретую двухсекционную печь и выдерживают в течение 72 часов. По прошествии заданного времени ампулу извлекают из печи, охлаждают и вскрывают. За один синтез получали не более 2 грамм ИСГ.



Рисунок 23 – Заполненная ампула для градиентного способа синтеза ИСГ-FeCl₃

2.2.4. Методика синтеза интеркалированных соединений графита с CoCl₂ и NiCl₂ и тройных ИСГ с FeCl₃/CoCl₂ и FeCl₃/NiCl₂

ИСГ с хлоридами двухвалентных кобальта и никеля, а также тройные ИСГ с этими хлоридами и хлоридом железа (III) были синтезированы газофазным безградиентным методом, причем хлориды брались в количестве, заведомо превышающем расчетное, требуемое для образования соединения первой ступени (таблица 11).

Таблица 11.

Соотношения реагентов при синтезе ИСГ-MCl₂ и ИСГ-FeCl₃MCl₂ (M = Co, Ni).

Получаемое ИСГ	Условия синтеза	Массовые доли реагентов, %			
		C _{гр.}	FeCl ₃	CoCl ₂	NiCl ₂
ИСГ-CoCl ₂	T = 450 °C, t = 96 ч	37,5	—	62,5	—
ИСГ-NiCl ₂	T = 520 °C, t = 96 ч	37,5	—	—	62,5
ИСГ-FeCl ₃ CoCl ₂	T = 430 °C, t = 72 ч	25,5	41,4	33,1	—
ИСГ-FeCl ₃ NiCl ₂	T = 430 °C, t = 72 ч	25,5	41,4	—	33,1
ИСГ-FeCl ₃ CoCl ₂ NiCl ₂	T = 430 °C, t = 72 ч	25,5	41,3	16,6	16,6

При получении ИСГ с CoCl₂ и NiCl₂ ампулы предварительно заполнялись хлором при комнатной температуре. Газообразный сухой хлор получали при воздействии раствора HCl_{38%} на перманганат калия. Полученный таким образом газ пропускали через несколько установленных подряд колонок с концентрированной H₂SO₄, выступающей в качестве поглотителя влаги. Заполненная хлором ампула запаивалась и выдерживалась при определенной температуре в муфельной печи. По прошествии заданного времени ампула вынималась из печи, охлаждалась и вскрывалась.

Образцы после синтеза отмывались 10%-ным водным раствором HCl для удаления избытка непрореагировавших хлоридов. При отмывке ИСГ от неинтеркалированного NiCl₂ раствор подогревали до 60 °C. Другие хлориды

хорошо растворяются и при комнатной температуре. Оставшуюся после промывки влагу удаляли из ИСГ сначала при откачке на вакуумном фильтре, а затем при сушке в муфельной печи при 60 °С. После этого определяли привес хлоридов в графит.

2.2.5. Методика синтеза интеркалированных соединений графита с H_2PtCl_6 и HAuCl_4

Синтез ИСГ- H_xMCl_y производился путем проведения обменного взаимодействия между нитратом графита IV ступени и тетрахлорауроновой (или гексахлорплатиновой) кислотой.

Для этого золото было полностью растворено в царской водке (смесь $\text{HCl}_{(35-38\%)}$ и $\text{HNO}_3_{(68-70\%)}$ в объемном соотношении 3 к 1) при небольшом нагревании 50-60 °С. После чего, при температуре 85-90 °С производилось испарение избытка растворителя. Сигналом об окончании процесса служило практически полное исчезновение паров над жидкостью, цвет которой менялся от желто-оранжевого в начале, до темно-красного в конце.

Таким образом, был получен расплав $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в собственной кристаллизационной воде, в который был добавлен свежеприготовленный нитрат графита в соотношении НГ : $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ как 1 к 5. В ходе реакции наблюдалось загустевание смеси и испарение азотной кислоты, выделяющейся из ИСГ- HNO_3 при ее замещении на HAuCl_4 . Реакцию проводили в течение 2-х часов (до постоянной массы) при периодическом перемешивании при температуре 85-90 °С.

После охлаждения до комнатной температуры смесь промывалась избытком изопропанола на стеклянном фильтре для удаления избытка кислоты, после чего порошок ИСГ- HAuCl_4 высушивался в муфельной печи до постоянной массы.

Синтез ИСГ- H_2PtCl_6 осуществлялся аналогичным образом в тех же условиях с той лишь разницей, что $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ брался уже как исходный реактив.

2.2.6. Методика обработки ИСГ с хлоридами жидким аммиаком, метиламином и этиламином

Обработка ИСГ- MCl_x жидкими аммиаком ($T_{\text{кип.}} = -33$ °С), метиламином ($T_{\text{кип.}} = -6$ °С) или этиламином ($T_{\text{кип.}} = 17$ °С) проводилась следующим образом: в колбу Вюрца с водным раствором аммиака или алкиламина добавлялся

гранулированный КОН. При этом начинал выделяться газ (в случае с этиламином колба слегка подогревалась на плитке), который пропусклся через колонку со щелочью для осушки от захватываемых из раствора паров воды. После прохождения колонки газ конденсировался в пробирке, помещенной в термос, заполненный ацетоном, который был предварительно охлажден жидким азотом до температуры -50 ± 5 °С. После конденсации достаточного количества амина подачу газа в пробирку прекращали, а образовавшуюся жидкую фазу переносили в пробирки с ИСГ- MCl_x . После добавления избытка амина пробирка запаивалась при охлаждении и выдерживалась в течение как минимум 300-400 часов при комнатной температуре до максимального насыщения ИСГ амином. После выдержки пробирка вскрывалась, избыток амина испарялся при комнатной температуре до тех пор, пока потеря массы образцом практически полностью не прекращалась. После этого оценивался привес амина, выраженный в молях или массовых процентах от массы исходно взятого ИСГ.

2.2.7. Методика получения терморасширенного графита с металлсодержащими фазами

Для проведения термического расширения на воздухе навеску модифицированного ОГ (массой около 0,5 г) помещали в кварцевую чашку, находящуюся в муфельной печи при температуре 900 °С. Спустя 30 секунд чашку с образовавшимся в ходе термического удара ТРГ извлекали из печи и охлаждали.

Для термического расширения в инертной атмосфере навеску модифицированного ОГ или насыщенного аминами ИСГ (массой около 0,5 г) помещали в нагретую до 900 °С зону вертикального кварцевого реактора, который продували азотом. Термообработку проводили в течение 5 минут в вертикальной трубчатой печи, после чего реактор вынимали из печи, охлаждали и извлекали из него полученный ТРГ.

Далее определяли объем ($V_{\text{ТРГ}}$) и массу ($m_{\text{ТРГ}}$) получившегося ТРГ и рассчитывали насыпную плотность ($d_{\text{ТРГ}}$):

$$d_{\text{ТРГ}} = \frac{m_{\text{ТРГ}}}{V_{\text{ТРГ}}} \quad (21)$$

2.3. Методы исследования

2.3.1. Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом РФА на дифрактометре Thermo ARL X'TRA и Rigaku Ultima IV (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$, $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2Θ 5-90° при скорости съемки 1°/мин. Образцы ИСГ- HNO_3 , ИСГ- MCl_x , ИСГ- $\text{MCl}_x\text{-RNH}_2$ исследовались непосредственно после приготовления в кварцевой кювете под слоем рентгеноаморфной полимерной пленки, обеспечивающей защиту образца от попадания влаги воздуха. Образцы металлсодержащего ТРГ исследовались в виде спрессованных таблеток плотностью $\approx 0,2\text{--}0,3 \text{ г/см}^3$.

2.3.2. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровская спектроскопия образцов на ядрах ^{57}Fe выполнена в геометрии пропускания с помощью спектрометра электродинамического типа Ms-1104ЕМ. Источник гамма-излучения - $^{57}\text{Co/Ru}$. Образцы железосодержащих ИСГ и комплексов ИСГ с аммиаком и аминами исследовались в виде порошков, а ТРГ с железосодержащими фазами в виде спрессованных таблеток массой $\approx 0,1\text{--}0,2 \text{ г}$ и плотностью $\approx 0,2\text{--}0,3 \text{ г/см}^3$. Химические сдвиги представлены относительно мессбауэровского спектра $\alpha\text{-Fe}$, снятого при комнатной температуре. Относительная погрешность (S, %) количественного измерения железосодержащей фазы составила 5%. Погрешности изомерного сдвига (IS) и квадрупольного расщепления (QS) составили $\pm 0,03 \text{ мм/с}$. Погрешность измерения величины магнитного поля (Hhf) составила $\pm 10 \text{ кЭ}$.

2.3.3. Сканирующая электронная микроскопия

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

2.3.4. Просвечивающая электронная микроскопия

Для подтверждения наличия/отсутствия в образцах композитов ТРГ/Ме частиц металлсодержащей фазы нанометровых размеров было выполнено

исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010.

2.3.5. Оптическая микроскопия

Эксперименты по наблюдению за термическим расширением интеркалированных графитовых частиц проводились на оптическом микроскопе OLYMPUS BX51 с нагреваемым предметным столиком OLYMPUS U-MSSP (скорость изменения температуры 50 °/мин). Видеосъемка осуществлялась цветной USB-камерой E3ISPM06300KPB.

2.3.6. Термогравиметрический анализ

Термическое разложение образцов ИСГ и ИСГ, насыщенных аминами изучалось с помощью термического анализатора NETZSCH STA 449C Jupiter. Диапазон температур: 40-600 °С, скорость нагрева 5 °С/мин, поток азота 100 мл/мин. Масса навески составляла 2-3 мг. Погрешность измерения потери массы составила 0,5 % по массе.

2.3.7. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для определения морфологии углерода в образцах металлсодержащих композитов, полученных при термическом расширении комплексов ИСГ с аммиаком и аминами, ТРГ был исследован методом комбинационного рассеяния света с использованием спектрометра Renishaw при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм, мощность лазера 5% (0,8 мВт, пятно диаметром 1 мкм для объектива x50).

2.3.8. Определение состава тройных ИСГ-FeCl₃-MCl₂ (M = Co, Ni)

Для установления брутто-состава ИСГ с несколькими интеркалатами, в промывочном растворе с непрореагировавшими хлоридами определялось содержание элементов: Fe, Co, Ni. Полученное значение, выраженное в мг (Mⁿ⁺) / мл (раствора), пересчитывалось на количество находящегося в нем хлорида металла. Исходя из данных о количестве непрореагировавшего и исходно взятого вещества, а также данных о суммарном привесе, рассчитывался состав ИСГ.

Определение содержания элементов (Fe, Co, Ni) в растворе проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Для ИСП-АЭС измерений использовали аксиальный спектрометр ICP-AES 720-ES («Agilent Technologies», США). Погрешность измерения содержания равняется 5%.

Пример расчета. Для синтеза ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{CoCl}_2$ было взято 2 г графита; 3,25 г FeCl_3 ; 2,6 г CoCl_2 . Привес хлоридов в графит составил 4,38 г. Из этого следует, что не внедрилось $3,25 + 2,6 - 4,38 = 1,47$ г хлоридов. Концентрации ионов $\text{Fe}^{2+/3+}$ и Co^{2+} в растворе составила 1228 мг/л и 206 мг/л соответственно. При пересчете этих концентраций на количество находящихся в растворе хлоридов получаем: $1228 \cdot \frac{56 (M_r \text{Fe})}{162,5 (M_r \text{FeCl}_3)} = 423,5$ мг/л и $206 \cdot \frac{59 (M_r \text{Co})}{130 (M_r \text{CoCl}_2)} = 93,5$ мг/л. Таким образом, на 1 г не внедрившегося FeCl_3 приходится $93,5 / 423,5 = 0,221$ г не внедрившегося CoCl_2 . После решения простого уравнения получаем, что не внедрилось в графит 1,204 г FeCl_3 (внедрилось $3,25 - 1,204 = 2,046$ г) и 0,266 г CoCl_2 (внедрилось $2,6 - 0,266 = 2,334$ г). Соответственно, массовые соотношения $C_{\text{гр.}} : \text{FeCl}_3 : \text{CoCl}_2$ в ИСГ равны $2,0 : 2,046 : 2,334$. Пересчитав их в мольные, можно представить брутто-формулу образовавшегося ИСГ, как $\text{C}_{5,5}(\text{FeCl}_3)_{0,41}(\text{CoCl}_2)_{0,59}$.

2.3.9. Определение содержания металлической фазы в образцах композитов ТРГ/Ме

Содержание металла в ТРГ определяли методом гравиметрии. Из ТРГ прессовались таблетки массой порядка 0,2 г и помещались в тигель, который выдерживали в муфельной печи на воздухе при 900 °С в течение 3 часов. Состав несгораемого остатка исследовался методом РФА. Согласно результатам, полученным с использованием данного метода, во всех образцах ТРГ/Ме после их термической обработки не наблюдалось фазы исходного графита, который при проведении отжига полностью окислялся до CO/CO_2 . Металлсодержащая фаза отожженных образцов ТРГ/Fe, ТРГ/Co, ТРГ/Ni была представлена соответственно оксидами: Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO . Определив массу образовавшихся оксидов, рассчитывали содержание металла в ТРГ по формуле:

$$\omega(\text{Me}) = \frac{m_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{m_{\text{ТРГ/Ме}}} \cdot \frac{x \cdot M_r(\text{Me})}{M_r(\text{Me}_x\text{O}_y)} \cdot 100(\%) \quad (22)$$

Металлсодержащая фаза отожженных образцов ТРГ/Au и ТРГ/Pt представляла собой чистые металлы (золото и платину), поэтому в данном случае пользовались более простой формулой:

$$\omega(Me) = \frac{m_{Me}}{m_{ТРГ/Me}} \cdot 100(\%) \quad (23)$$

При определении количественного содержания металлов в композитах ТРГ/Me¹Me² (Me¹ = Fe, Me² = Co или Ni) использовали следующие допущения: восстановление проходит на 100%, соотношение металлов в ТРГ/Me¹Me² является таким же, как и в прекурсорке образования ТРГ, а оксидная фаза представлена ферритом Me² (Me²Fe₂O₄) и либо избытком Fe₂O₃, либо избытком Me²_xO_y.

Пример расчета. Предположим, что в качестве прекурсора получения композита ТРГ/FeCo был выбран ИСГ-FeCl₃CoCl₂, насыщенный аммиаком. Брутто-формулу этого ИСГ можно представить в виде C_{5,5}(FeCl₃)_{0,41}(CoCl₂)_{0,59}, а значит (следуя принятым допущениям) соотношение металлов в образовавшемся сплаве можно представить брутто-формулой Fe_{0,41}Co_{0,59}. Соответственно окисление ТРГ/FeCo приведет к образованию: Co_{0,205}Fe_{0,41}O_{0,82} + Co_{0,385}O_{0,513}. Зная суммарную массу этих оксидов и массу окисленного композита, можно легко рассчитать количественное содержание металлов в ТРГ.

2.3.10. Магнитные измерения

Намагниченность насыщения композитов ТРГ/Me измерялась на магнитометре типа весов Фарадея при комнатной температуре. Величина напряженности прикладываемого магнитного поля варьировалось от -17,9 до 17,9 кЭ. Относительная погрешность определения намагниченности составила 3%.

Тест на способность притяжения магнитом образцов ТРГ/Me после сорбции углеводородов изучали с помощью постоянного неодимового магнита, для чего магнит вплотную приближали к компакт ТРГ с поглощенными углеводородами и фиксировали наличие вытягивания.

2.3.11. Определение сорбционной емкости композитов ТРГ/Me

Сорбционную емкость ТРГ (S_{жидк.}, г/г) измеряли по нефти, октану и воде. При этом использовали образцы ТРГ, как в виде порошка, так и виде прессованных таблеток (диаметром 2 см, высотой 0,4 см и плотностью 0,02–0,07 г/см³).

Предварительно взвешенный образец помещали в сосуд с исследуемой жидкостью на 15 мин. После этого образец с сорбированной жидкостью отстаивали в течение 1-2 минут и взвешивали. Сорбционную емкость рассчитывали по формуле:

$S_{\text{жидк.}} = (m_2 - m_1)/m_1$, где m_1 – масса порошка или компакта ТРГ до сорбции, а m_2 – масса ТРГ с сорбированной жидкостью.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Получение композитов терморасширенного графита с металлсодержащими фазами путем термообработки смеси окисленного графита, нитратов Fe (III), Co (II), Ni (II) и меламина

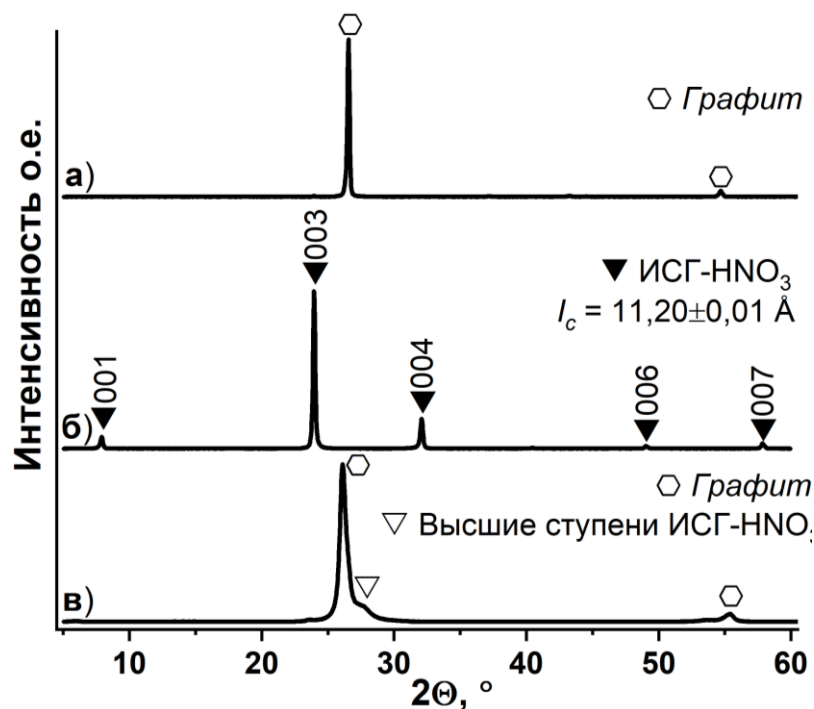
3.1.1. Железосодержащий ТРГ, полученный из смесей ОГ/Fe(NO₃)₃/меламин

Известным методом получения металлсодержащего терморасширенного графита является модифицирование окисленного графита за счет введения в его состав солей железа (III), в частности нитратов [183]. Последующая термообработка модифицированного ОГ на воздухе приводит к получению ТРГ с нанесенной оксидной фазой, которая при необходимости может быть восстановлена до чисто металлической при обработке водородом или метаном. Недостатком данной схемы синтеза композита ТРГ/Fe является необходимость введения стадии постобработки ТРГ, причем данная постобработка является технологически сложным, а к тому же еще и малопроизводительным процессом. Поэтому в данной работе было решено использовать в качестве восстановителя твердое вещество, способное при проведении процесса терморасширения к разложению с образованием газов-восстановителей, которые могут восстанавливать оксид железа или другого металла до простого вещества непосредственно в момент образования ТРГ.

К таким газам относится, например, аммиак, который, как показано в работе может быть использован для восстановления Fe₂O₃ при температурах порядка 800-1000 °C [184]. В качестве прекурсоров образования аммиака в ходе термической обработки в предварительных экспериментах были выбраны карбамид и меламин, однако восстановление карбамидом оказалось не столь эффективным как при использовании меламина, что может быть связано во многом с более низкой температурой начала его разложения с выделением NH₃ (≈ 174 °C [185]), чем у меламина (≈ 345 °C [186]).

```
graph LR; A[Графит] -- "Интеркалирование азотной кислотой" --> B[ИСГ]; B -- "Гидролиз Сушка" --> C[Оксисленный графит]; C -- "Термоудар на воздухе" --> D[ТРГ]; E[Восстановитель (меламин)] --> C; F[Прекурсор образования металлсодержащей фазы] --> C;
```

Отправным звеном в данной схеме является синтез ИСГ с азотной кислотой. Чем ниже номер ступени исходного ИСГ, тем больше оказывается степень расширения графита при его термообработке (или при обработке ОГ на его основе) [187]. Однако для получения ИСГ- HNO_3 наиболее заполненной первой ступени необходимо использование дополнительного окислителя, что усложняет процесс, поэтому было принято решение ограничиться синтезом ИСГ второй ступени по методике близкой, к предложенной в работе [188].



72

Подтверждением образования однофазного образца нитрата графита 2-ой ступени являются результаты РФА (**рисунок 25 б**), на основании которых был рассчитан период идентичности I_c , значение которого 11,2 Å хорошо совпадает с известными для данного соединения литературными данными.

При промывке ИСГ- HNO_3 водой наблюдается деинтеркалирование внедренной кислоты, в результате чего на дифрактограмме (просушенного от избытка влаги) ОГ (**рисунок 25 в**) обнаруживаются рефлекссы, относимые к кристаллическому графиту (**рисунок 25 а**). Уширение линий графита и небольшое их смещение в сторону меньших углов можно объяснить образованием на периферии графитовых частиц различных кислородсодержащих групп, приводящему к незначительному увеличению межслоевого расстояния. Появление «плеча» справа от графитового пика, соответствующего смешанной фазе высоких ступеней ИСГ- HNO_3 , связано с неполным удалением кислоты из межслоевого пространства [189].

На основе просушенного от избытка влаги ОГ были подготовлены смеси ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ /меламин с составами, приведенными в **таблице 8**. При нагревании смесей происходит плавление гидратов нитратов металлов в собственной кристаллизационной воде, в результате чего происходит дополнительная гомогенизации смеси, так как частицы ОГ равномерно пропитываются образующимся расплавом. В ходе нагрева и выдержки теряется до половины, содержащейся в гидрате воды. После добавления меламина смесь снова приобретает сыпучее состояние за счет частичного связывания воды меламинам. Окончательное диспергирование смеси достигается после ее перетирания в ступке.

Подготовленные таким образом смеси были подвергнуты сначала термообработке на воздухе, которая приводила к терморасширению ОГ образованием ТРГ и разложению $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. При проведении РФА (**рисунок 26**) было установлено, что из смеси ОГ с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ без меламина образуется терморасширенный графит (образец ТРГ_{ОГ}-Fe(0)), железосодержащая фаза которого представлена исключительно $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (**рисунок 26 а**).

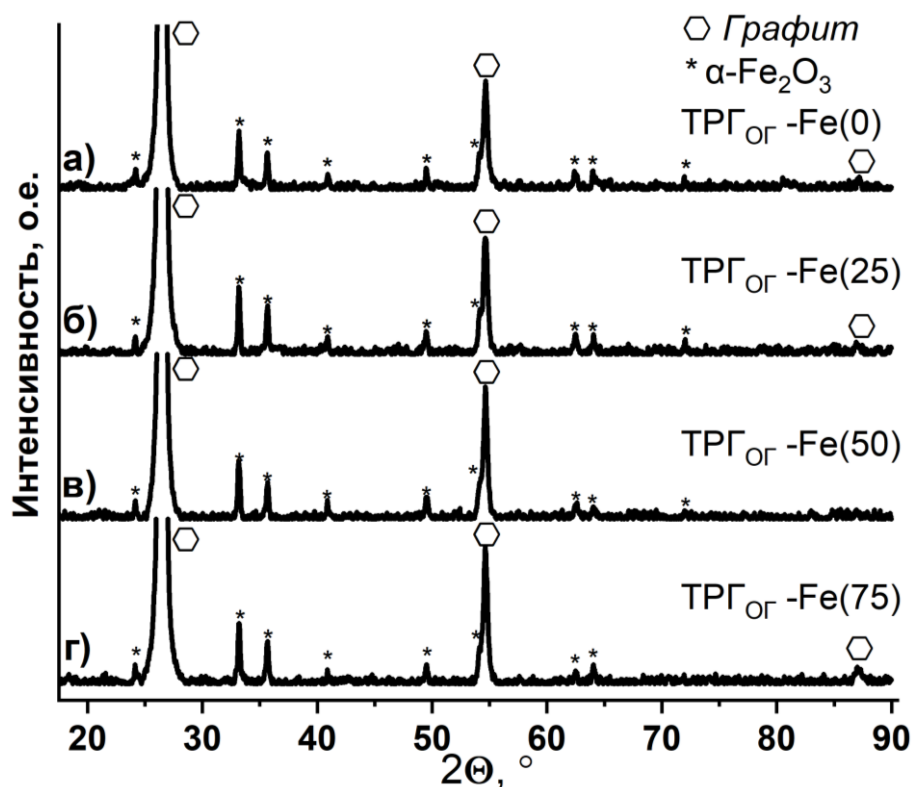


Рисунок 26 – Дифрактограммы ТРГ: а) – ТРГ_{ОГ}-Fe(0), б) – ТРГ_{ОГ}-Fe(25), в) – ТРГ_{ОГ}-Fe(50), г) – ТРГ_{ОГ}-Fe(75), полученных на воздухе

Аналогичная картина наблюдается и для образцов ТРГ_{ОГ}-Fe(25), ТРГ_{ОГ}-Fe(50), ТРГ_{ОГ}-Fe(75), полученных из смесей с различным (от 25 до 75 масс.%) содержанием меламина (**рисунок 26 б-г**).

По результатам магнитных измерений оказалось (**рисунок 27**), что намагниченность образца ТРГ_{ОГ}-Fe(50) более чем на порядок превосходит аналогичное значение для ТРГ_{ОГ}-Fe(0).

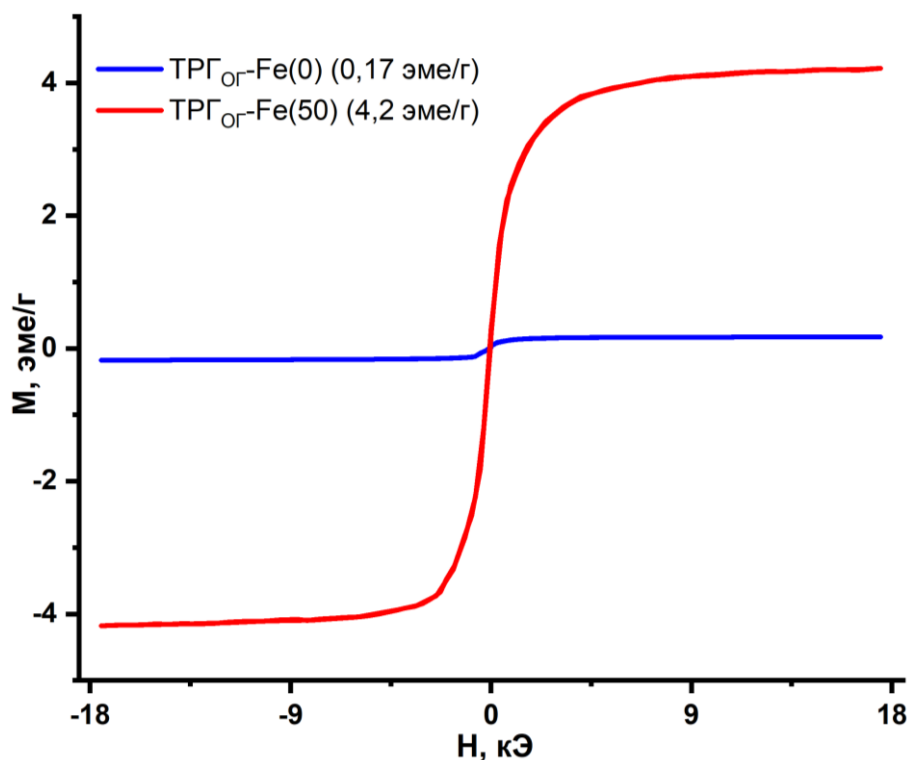


Рисунок 27 – Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для образцов: TRGO-Fe(0) – синяя линия и TRGO-Fe(50) – красная линия

Эти результаты объясняются тем, что в образцах TRGO-Fe(25), TRGO-Fe(50), TRGO-Fe(75) присутствует некая ферро- или ферримагнитная фаза, которую в силу ее малого содержания не удастся однозначно идентифицировать методом РФА.

Для более точного установления состава железосодержащей фазы образцы TRGO-Fe(0) и TRGO-Fe(50) были исследованы методом мессбауэровской спектроскопии (**рисунок 28**).

Мессбауэровский спектр образца TRGO-Fe(0), полученного без меламина на воздухе, представлен одним секстетом с параметрами $IS = 0,37$ мм/с, $QS = -0,21$ мм/с и $H_{hf} = 516$ кЭ (**таблица 12**), соответствующим Fe^{3+} в структуре $\alpha-Fe_2O_3$ [190,191].

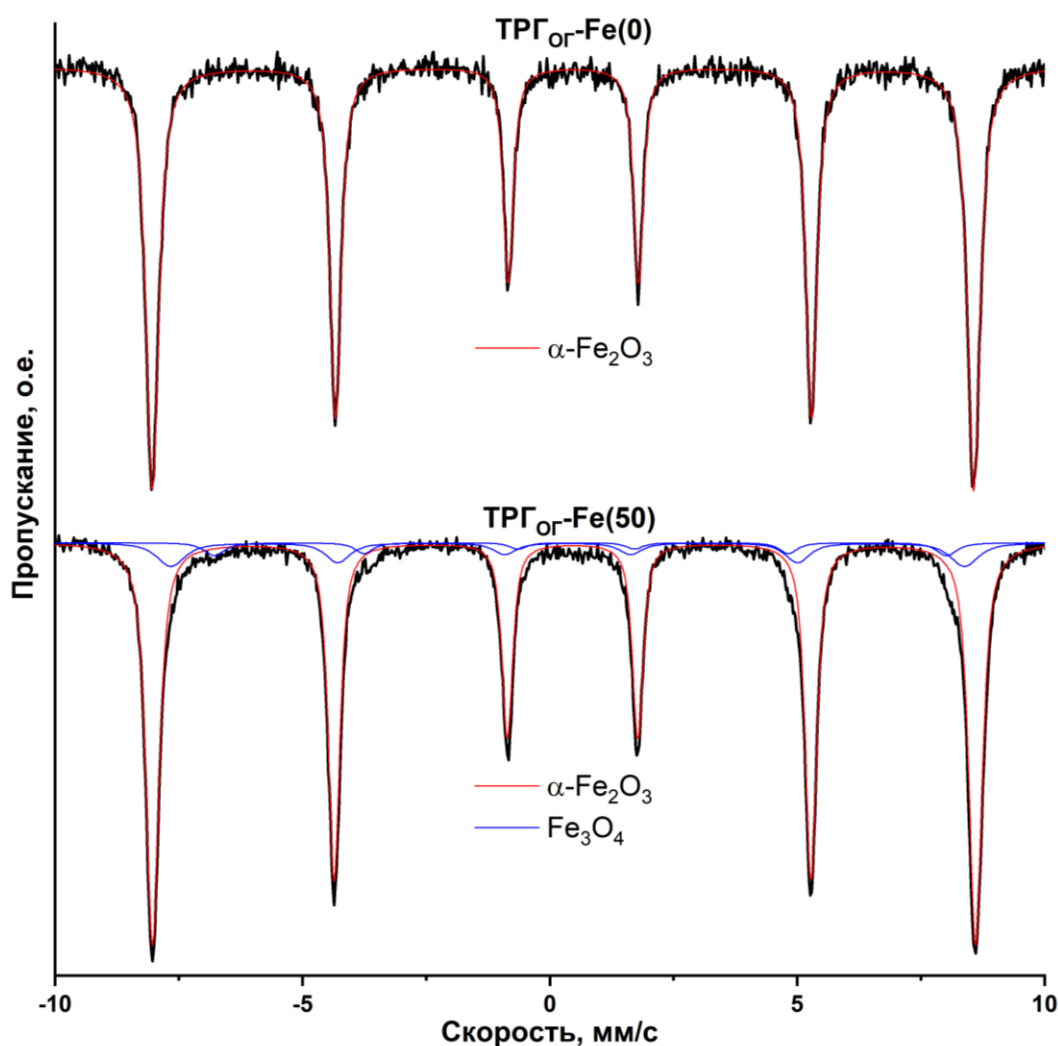


Рисунок 28 – Мессбауэровские спектры образцов $\text{TPG}_{\text{OГ-Fe(0)}}$ и $\text{TPG}_{\text{OГ-Fe(50)}}$, полученных на воздухе

Мессбауэровский спектр образца $\text{TPG}_{\text{OГ-Fe(50)}}$ в свою очередь представлен тремя подспектрами. Параметры наиболее интенсивного из них также соответствуют $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, количество которого составляет 86%. Два других секстета с $\text{IS} = 0,36 \text{ мм/с}$, $\text{H}_{\text{hf}} = 498 \text{ кЭ}$ и $\text{IS} = 0,58 \text{ мм/с}$, $\text{H}_{\text{hf}} = 460 \text{ кЭ}$ относятся к $(\text{Fe}^{3+})^{\text{A}}$ в тетраэдрических позициях и $[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]^{\text{B}}$ в октаэдрических позициях кристаллической решетки магнетита $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ со структурой обращенной шпинели [192,193]. Стоит также отметить, что теоретически соотношение $(\text{Fe}^{3+})^{\text{A}}$ в тетраэдрических позициях и $[\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}]^{\text{B}}$ в октаэдрических позициях магнетита должно быть 1:2, в то время как, исходя из площади секстетов, это соотношение составило 5:2. Скорее всего, обратное соотношение указывает на то, что 4% Fe^{2+3+} находится в октаэдрических позициях, а 2% Fe^{3+} – в тетраэдрических позициях магнетита. Таким образом, общее количество железа в кристаллической решетке

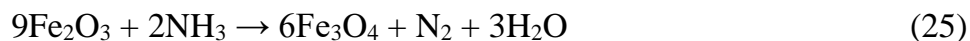
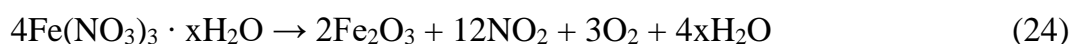
магнетита составляет 6%. Остальные 8% принадлежат Fe^{3+} в кристаллической решетке $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, поскольку железо в этой форме имеет близкие мессбауэровские параметры ($\text{IS} = 0,32$ мм/с, $\text{H}_{\text{hf}} = 500$ кЭ [191]) и входит в подспектр Fe^{3+} в тетраэдрических позициях магнетита ($\text{IS} = 0,36$ мм/с, $\text{H}_{\text{hf}} = 498$ кЭ). Гамма-оксид железа является продуктом окисления Fe_3O_4 на воздухе и вполне может образовываться в условиях терморасширения.

Таблица 12.

Параметры мессбауэровских спектров
(комнатная температура) образцов $\text{TRG}_{\text{ОГ-Fe}}$, полученных на воздухе.

Образец	IS, мм/с	QS, мм/с	H, кЭ	S, %	Фаза
$\text{TRG}_{\text{ОГ-Fe(0)}}$	0,37	−0,21	516	100	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет)
$\text{TRG}_{\text{ОГ-Fe(50)}}$	0,37	−0,17	517	86	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (секстет)
	0,36	0,00	498	10	Fe_3O_4 (Fe^{3+}) (секстет)
	0,58	0,09	460	4	Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$) (секстет)

Можно сделать вывод о том, что нитрат железа (III) на воздухе разлагается на поверхности ТРГ при 900 °С с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а аммиак, выделяющийся при разложении меламина, частично восстанавливает Fe_2O_3 до Fe_3O_4 :



Однако кислород воздуха окисляет Fe_3O_4 обратно до Fe_2O_3 , поэтому даже в присутствии восстановителя преимущественно образуется фаза оксида железа (III).

Для получения ТРГ с фазой металлического железа, смеси $\text{ОГ}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{меламин}$ подвергали термической обработке в инертной атмосфере азота в соответствие со схемой, приведенной на рисунке 29.

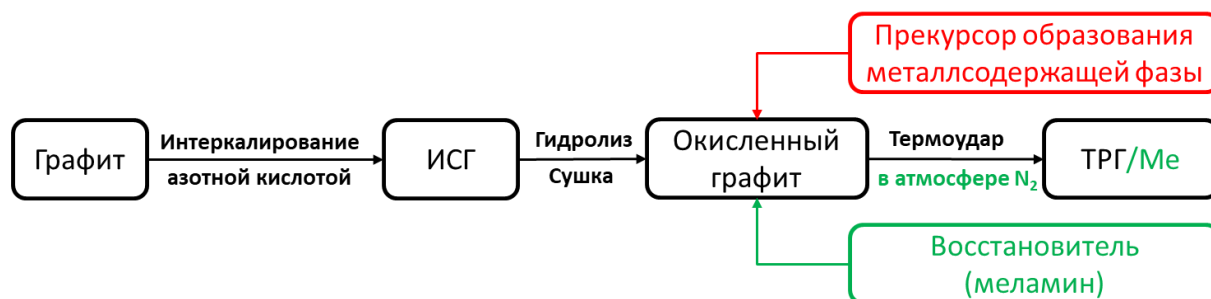


Рисунок 29 – Блок-схема получения металлосодержащего ТРГ за счет термообработки смеси окисленного графита, прекурсора образования металлосодержащей фазы и восстановителя в инертной атмосфере

Согласно данным РФА, при терморасширении смеси ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ без восстановителя образуется $\text{TRГ}_{\text{ОГ}}\text{-Fe}(0)$, металлсодержащая фаза которого представлена магнетитом с кубической кристаллической решеткой шпинели (рисунки 30 а). Параметр a решетки Fe_3O_4 составляет 8,396 Å.

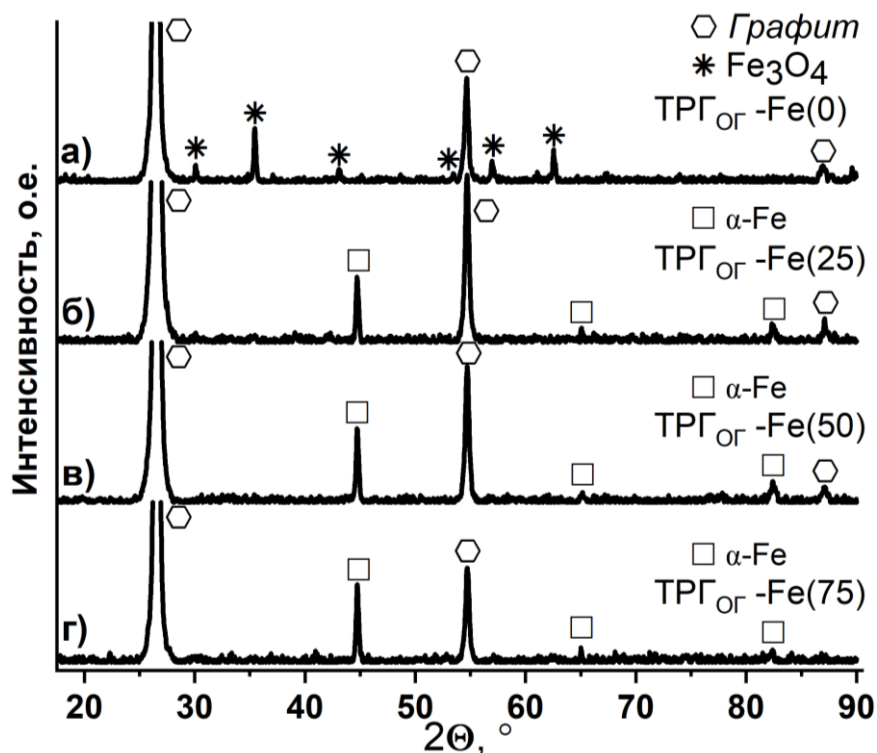


Рисунок 30 – Дифрактограммы ТРГ: а) – $\text{TRГ}_{\text{ОГ}}\text{-Fe}(0)$, б) – $\text{TRГ}_{\text{ОГ}}\text{-Fe}(25)$, в) – $\text{TRГ}_{\text{ОГ}}\text{-Fe}(50)$, г) – $\text{TRГ}_{\text{ОГ}}\text{-Fe}(75)$, полученных в инертной атмосфере

В то же время при термообработке смесей, в составе которых присутствовал меламин, во всех образцах ТРГ обнаруживается металлическое железо $\alpha\text{-Fe}$ с кубической объемно-центрированной решеткой (рисунки 30 б-г). Параметр a решетки $\alpha\text{-Fe}$ составляет 2,864 Å.

Данные мессбауэровской спектроскопии в целом подтверждают данные, полученные с помощью РФА (таблица 11). Так, железосодержащая фаза $\text{TRГ}_{\text{ОГ}}\text{-Fe}(0)$ представлена преимущественно Fe_3O_4 со структурой обращенной шпинели (рисунки 31 а), о чем свидетельствуют два подспектра в виде секстетов, относящихся к $(\text{Fe}^{3+})^{\text{A}}$ в тетраэдрических позициях и $[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]^{\text{B}}$ в октаэдрических позициях кристаллической решетки шпинели $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Кроме того, в мессбауэровском спектре присутствуют подспектры с параметрами, относящимися к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и FeO [194].

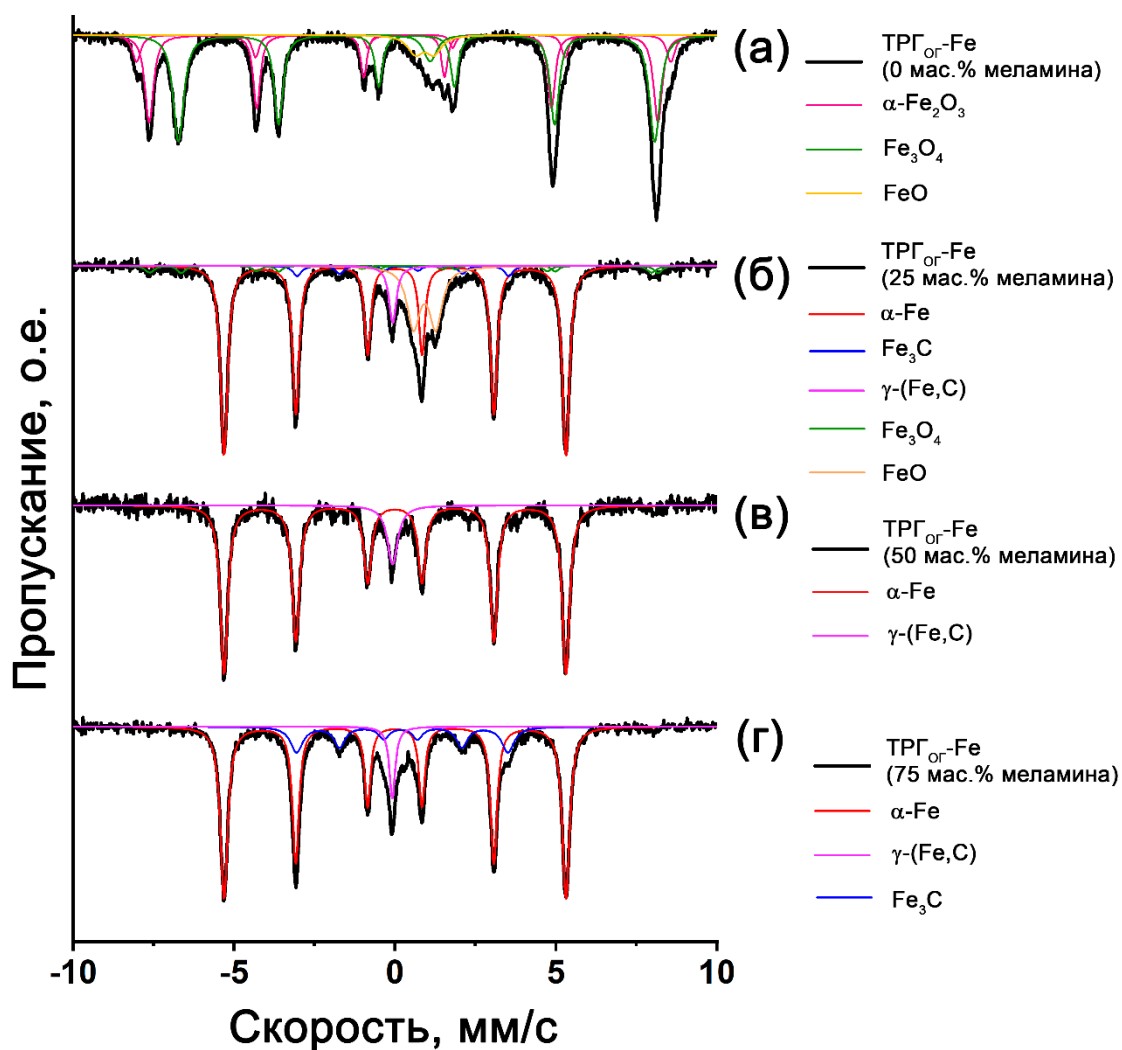


Рисунок 31 – Мессбауэровские спектры образцов ТРГ: а) – ТРГ_{ОГ}-Fe(0), б) – ТРГ_{ОГ}-Fe(25), в) – ТРГ_{ОГ}-Fe(50), г) – ТРГ_{ОГ}-Fe(75), полученных в инертной атмосфере

Железосодержащая фаза ТРГ_{ОГ}-Fe(25) представлена в основном металлическим железом α -Fe (66 %), что подтверждается наличием интенсивного секстета с $IS = 0$, $QS = 0$ и $H_{hf} = 330$ кЭ [191] (**рисунок 31 б**). Кроме того, в образце присутствует смесь соединений железа: 8 % магнетита Fe_3O_4 , 4 % карбида железа Fe_3C и 17 % γ -(Fe,C) [195,196] (**таблица 13**), которые являются продуктами взаимодействия Fe с углеродсодержащими продуктами разложения меламина и углеродной матрицей ТРГ.

Увеличение содержания меламина в исходной смеси до 50 мас.% приводит к образованию максимального количества α -Fe (90%) в составе ТРГ (**рисунок 31 в**). Кроме того, образуется небольшое количество твердого раствора γ -(Fe,C) с гранецентрированной кубической решеткой. В обычных условиях γ -Fe образуется при температурах выше 910 °С, однако в присутствии углерода сплав γ -(Fe,C)

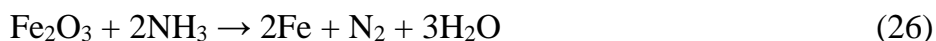
образуется при более низкой температуре [197]. При термической обработке ОГ-Fe(75) образуется ТРГ с железосодержащей фазой, представленной на 69% α -Fe, на 17% карбидом железа Fe_3C и на 14% твердым раствором γ -(Fe,C) (рисунок 31 г).

Таблица 13.

Параметры мессбауэровских спектров (комнатная температура) образцов ТРГ_{ОГ}-Fe, полученных в инертной атмосфере.

Образец	IS, мм/с	QS, мм/с	H, кЭ	S, %	Фаза
ТРГ _{ОГ} -Fe(0)	0,27	-0,02	491	32	Fe_3O_4 (Fe^{3+}) (секстет)
	0,67	0,00	459	49	Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$) (секстет)
	0,37	-0,21	515	10	α - Fe_2O_3 (секстет)
	1,09	0,13	—	3	FeO (дублет)
	0,92	0,58	—	6	FeO (дублет)
ТРГ _{ОГ} -Fe(25)	0,00	0,00	330	66	α -Fe (секстет)
	0,22	0,06	204	4	Fe_3C (секстет)
	0,20	-0,00	484	4	Fe_3O_4 (Fe^{3+}) (секстет)
	0,73	0,08	460	4	Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$) (секстет)
	-0,07	0,00	—	17	γ -(Fe,C) (синглет)
	0,92	0,69	—	5	FeO (дублет)
ТРГ _{ОГ} -Fe(50)	0,00	0,00	330	90	α -Fe (секстет)
	-0,07	0,00	—	10	γ -(Fe,C) (синглет)
ТРГ _{ОГ} -Fe(75)	0,00	0,01	330	69	α -Fe (секстет)
	0,20	0,05	204	17	Fe_3C (секстет)
	-0,08	0,00	—	14	γ -(Fe,C) (синглет)

Следовательно, аммиак, выделяющийся при разложении меламина приводит к восстановлению продуктов разложения $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, таких как Fe_2O_3 и NO_2 , а также NO_2 , выделяющегося из ОГ в ходе терморасширения.



В отсутствие меламина в смеси ОГ с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ образующийся Fe_2O_3 частично восстанавливается до Fe_3O_4 углеродом графита [198], о чем свидетельствует образование магнетита при обработке смеси ОГ-Fe(0) в инертной атмосфере.



Возможность образования металлической фазы при проведении процесса терморасширения при более низкой температуре в инертной атмосфере также была исследована. Так, из смеси ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с 50 масс.% меламина был получен ТРГ

при температурах 700 и 800 °С. По данным РФА (**рисунок 32**) снижение температуры термоудара приводит к тому, что восстановление образующегося при разложении нитрата железа Fe_2O_3 идет не до чистого металла, как это происходит при 900 °С, а только до Fe_3O_4 .

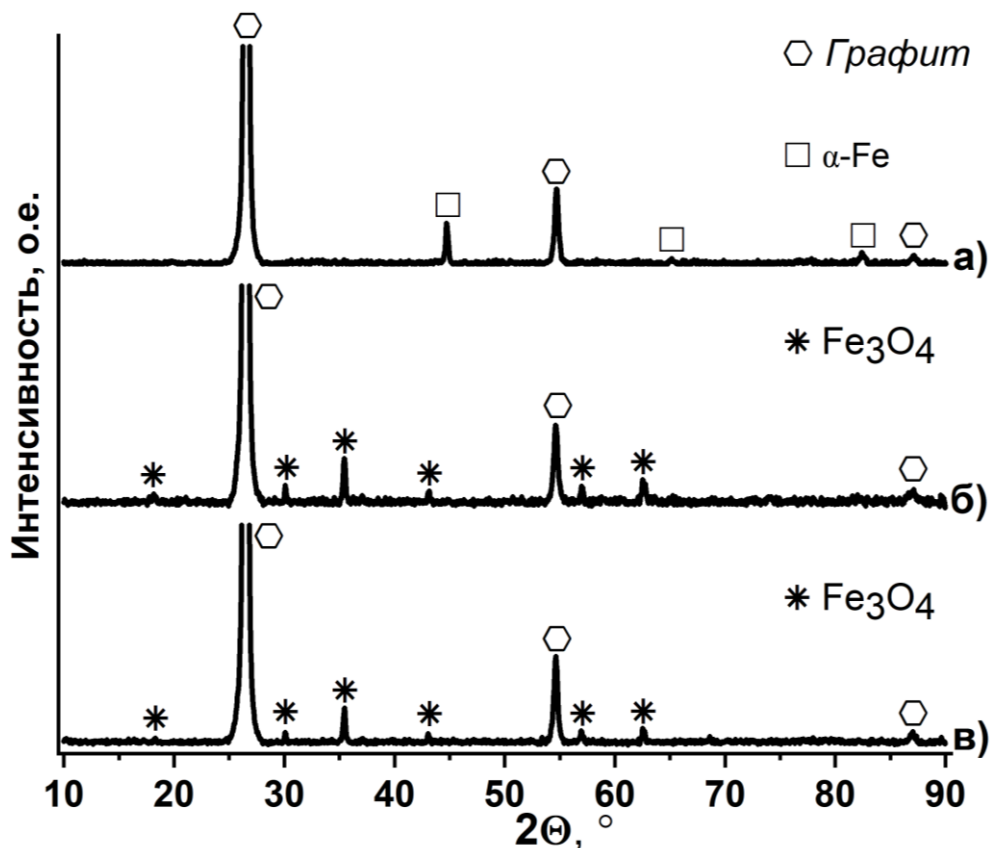


Рисунок 32 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных из смеси ОГ-Fe(50) при: а) – 900 °С, б) – 800 °С, в) – 700 °С

Таким образом, для образования ТРГ, металлсодержащая фаза которого представлена в основном α -железом необходимы: наличие восстановителя-меламина и температура терморасширения порядка 900 °С.

Морфология полученных металлсодержащих ТРГ была изучена методом СЭМ с EDX-спектроскопией. Полученные частицы ТРГ имеют характерную червеобразную форму (**рисунок 33 а**), которая представлена расслоенными графеновыми пачками. На поверхности ТРГ присутствуют частицы (**рисунок 33 б**) металлсодержащей фазы. В EDX-спектре участка поверхности ТРГ присутствуют сигналы от следующих элементов: углерод, кислород, железо (**рисунок 33 в**).

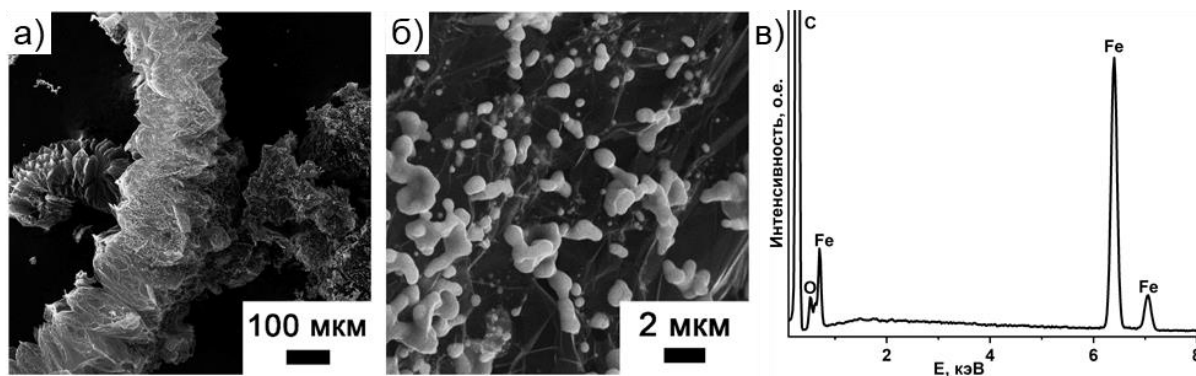


Рисунок 33 – Изображения СЭМ (а, б) и EDX-спектр (в) участка поверхности железосодержащего образца ТРГ_{ОГ}-Fe

Метод СЭМ не позволяет однозначно определить, есть ли среди частиц металлсодержащей фазы частицы нанометрового размера, наличие которых делает полученные композиты ТРГ/Fe потенциально пригодными для использования в катализе, поэтому на примере образца ТРГ_{ОГ}-Fe было проведено исследование методом ПЭМ.

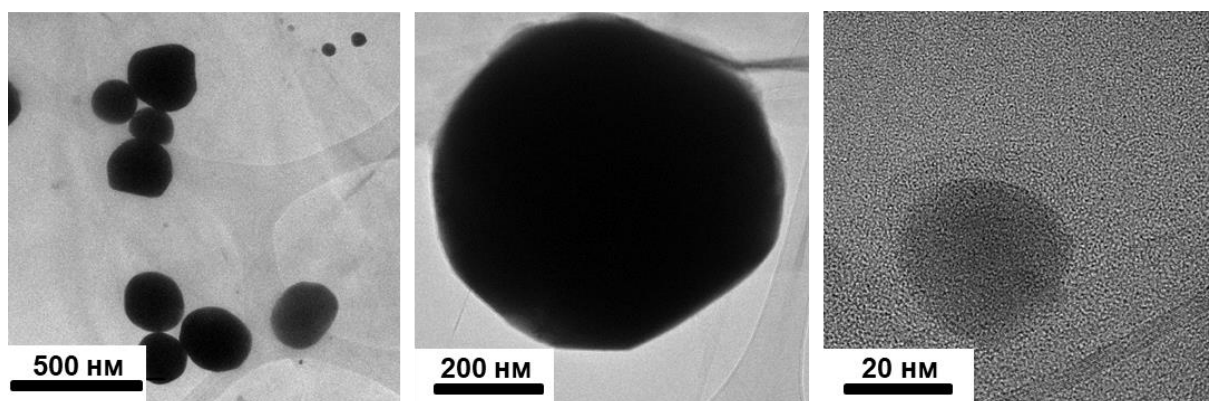


Рисунок 34 – Изображение ПЭМ поверхности частицы ТРГ_{ОГ}-Fe при различном увеличении

На полученных изображениях видно, что кроме частиц микронного размера, детектируемых с помощью сканирующего микроскопа, на поверхности частиц ТРГ присутствуют частицы с размерами от нескольких сотен до десятков нанометров (рисунок 34).

3.1.2. ТРГ, содержащий металлические Co, Ni, и твердые растворы Fe/Co, Fe/Ni, полученный из смесей ОГ/М(NO₃)₂/меламин и ОГ/М(NO₃)₂/Fe(NO₃)₃/меламин (М = Co, Ni)

Согласно данным рентгенофазового анализа, термическая обработка смесей ОГ/Co(NO₃)₂ или ОГ/Ni(NO₃)₂ без меламина в атмосфере воздуха приводит к

образованию на поверхности ТРГ оксидов Co_3O_4 или NiO , соответственно (рисунок 35 а, в). При термообработке $\text{ОГ}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с 75 масс.% меламина образуется преимущественно CoO (рисунок 35 б), а при термическом расширении $\text{ОГ}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с 75 масс.% меламина – смесь металлического никеля и NiO (рисунок 35 г). Таким образом, термическая обработка смесей ОГ/нитрат на воздухе не приводит к количественному образованию металлической фазы.

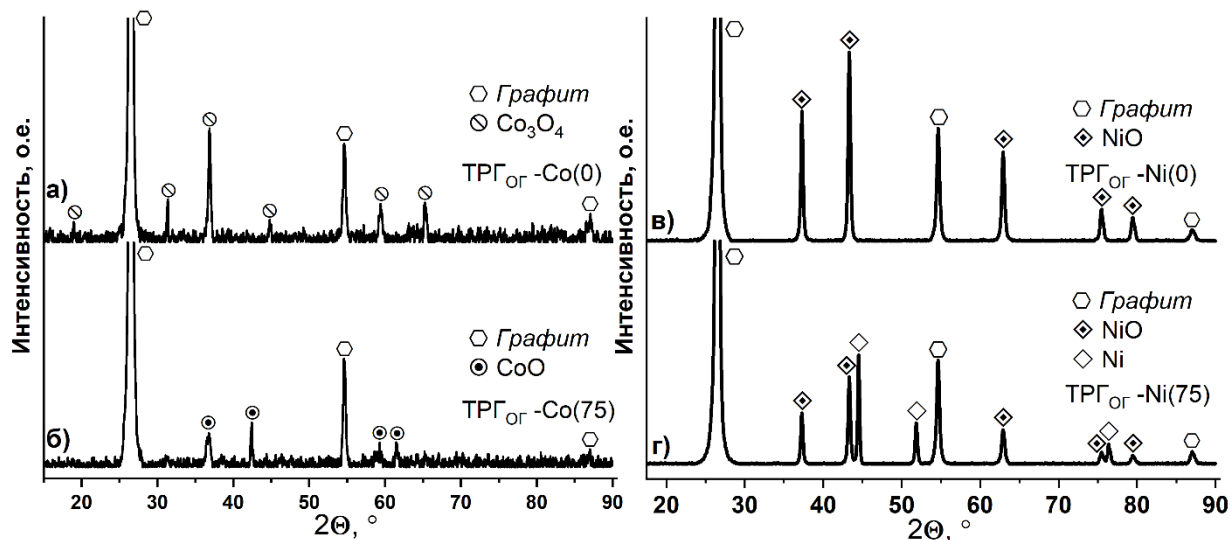


Рисунок 35 – Дифрактограммы ТРГ: а) – $\text{ТРГ}_{\text{ОГ}}\text{-Co}(0)$, б) – $\text{ТРГ}_{\text{ОГ}}\text{-Co}(75)$, в) – $\text{ТРГ}_{\text{ОГ}}\text{-Ni}(0)$, г) – $\text{ТРГ}_{\text{ОГ}}\text{-Ni}(75)$, полученных на воздухе

При термообработке смесей $\text{ОГ}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{ОГ}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в инертной атмосфере может быть получен композит ТРГ с соответствующим металлом, причем восстановление идет и в отсутствие меламина. На дифрактограммах образцов $\text{ТРГ}_{\text{ОГ}}\text{-Co}(0)$ и $\text{ТРГ}_{\text{ОГ}}\text{-Co}(75)$, полученных из смесей $\text{ОГ}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ без меламина и $\text{ОГ}/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ с 75 масс.% меламина присутствуют пики, относящиеся к фазе графита и металлического β -Co с гранецентрированной кубической кристаллической (ГЦК) решеткой (рисунок 36 а, б). При термообработке смесей $\text{ОГ}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ без меламина или $\text{ОГ}/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с 75 масс.% меламина образуется ТРГ, содержащий металлический никель с ГЦК решеткой (рисунок 36 в, г). Значения расчетного параметра a решеток β -Co и Ni составили 3,549 Å и 3,525 Å соответственно.

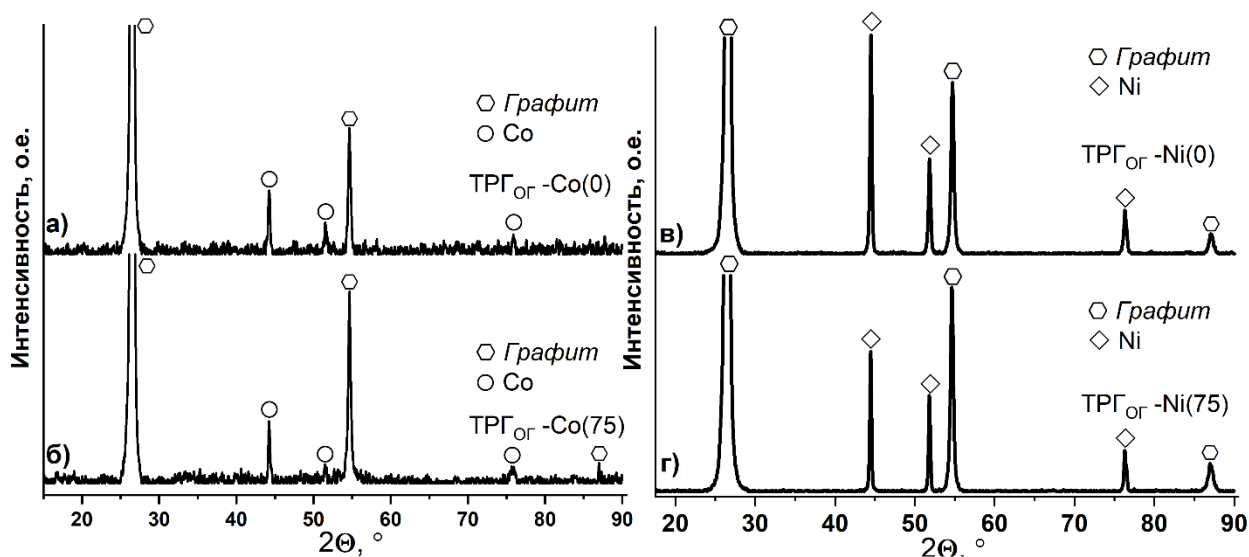
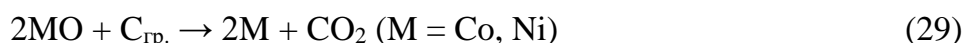


Рисунок 36 – Дифрактограммы образцов ТРГ: а) – ТРГ_{OG}-Co(0), б) – ТРГ_{OG}-Co(75), в) – ТРГ_{OG}-Ni(0), г) – ТРГ_{OG}-Ni(75), полученных в инертной атмосфере

Возможность образования чистых металлов в отсутствие меламина объясняется наличием в системе графита, выступающего в роли восстановителя.



Согласно данным термогравиметрического анализа в образцах ТРГ_{OG}-Co(0) и ТРГ_{OG}-Ni(0) содержание углерода меньше, чем в образцах ТРГ_{OG}-Co(75) и ТРГ_{OG}-Ni(75), за счет его расходования на восстановление металла из образующегося при разложении нитрата оксида (таблица 14).

Таблица 14.

Результаты гравиметрического определения составов композитов ТРГ_{OG}-Ме.

Композит	Состав, $\pm 3\%$ масс.
ТРГ _{OG} -Fe(50)	73% _{масс.} C + 27% _{масс.} (α -Fe + γ -(Fe,C))
ТРГ _{OG} -Co(0)	63% _{масс.} C + 37% _{масс.} Co
ТРГ _{OG} -Co(75)	73% _{масс.} C + 27% _{масс.} Co
ТРГ _{OG} -Ni(0)	67% _{масс.} C + 33% _{масс.} Ni
ТРГ _{OG} -Ni(75)	75% _{масс.} C + 25% _{масс.} Ni

Так как, восстановление оксида никеля до металла возможно в отсутствие меламина, были исследованы особенности протекания процесса терморасширения смеси ОГ/Ni(NO₃)₂ без меламина при более низких температурах. Термообработка ОГ/Ni(NO₃)₂ без меламина при меньшей температуре (700 и 800 °С) приводит к образованию только NiO в составе ТРГ, что подтверждалось методом РФА (рисунок 37).

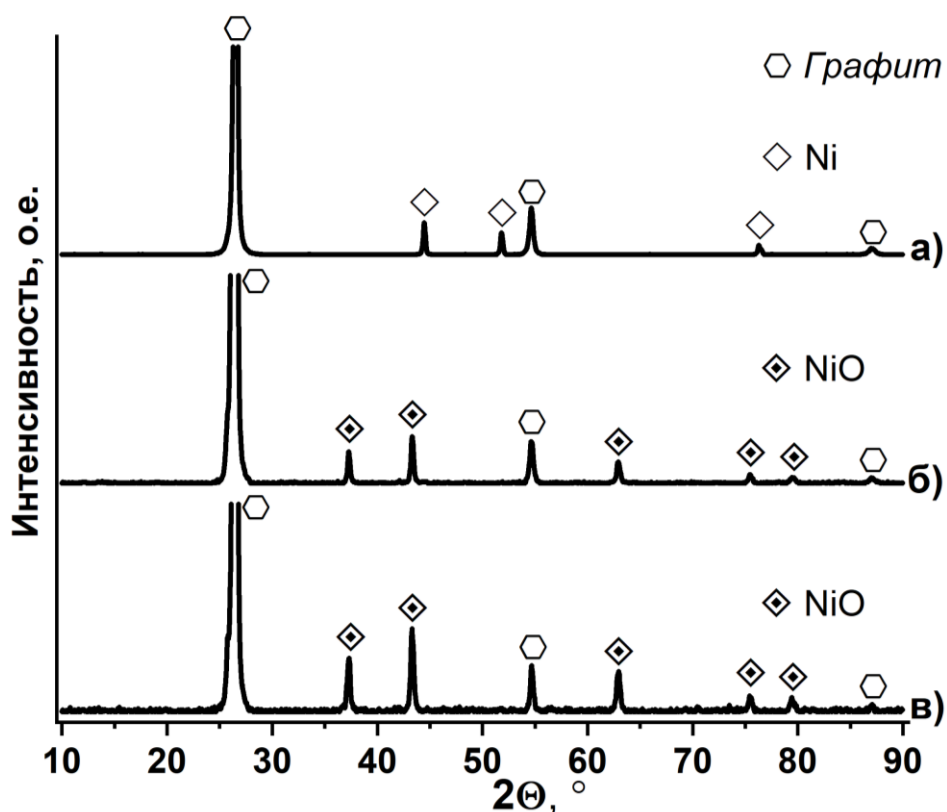


Рисунок 37 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных из смеси ОГ/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ без меламина при: а) – 900 °С, б) – 800 °С, в) – 700 °С

Это свидетельствует о том, что в условиях терморасширения углерод способен восстанавливать оксид никеля до чистого металла только при температурах порядка 900 °С.

Совершенно иная ситуация наблюдается при терморасширении смеси ОГ/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, содержащей 75 масс.% меламина (**рисунок 38**). Наличие меламина приводит к тому, что даже при температуре 500 °С происходит полное восстановление оксида до металла. Однако необходимо подчеркнуть, что уменьшение температуры терморасширения приводит к увеличению насыпной плотности получаемого ТРГ. И если при 900 °С $d_{\text{ТРГ}/\text{Ni}}$ составляла 5 г/л, то при 700 °С $d_{\text{ТРГ}/\text{Ni}} = 8$ г/л, а при 500 °С $d_{\text{ТРГ}/\text{Ni}} = 12$ г/л.

Таким образом, при терморасширении смеси ОГ с нитратами металлов триады железа и меламина может быть получен низкоплотный ТРГ с фазой металлических железа, кобальта или никеля.

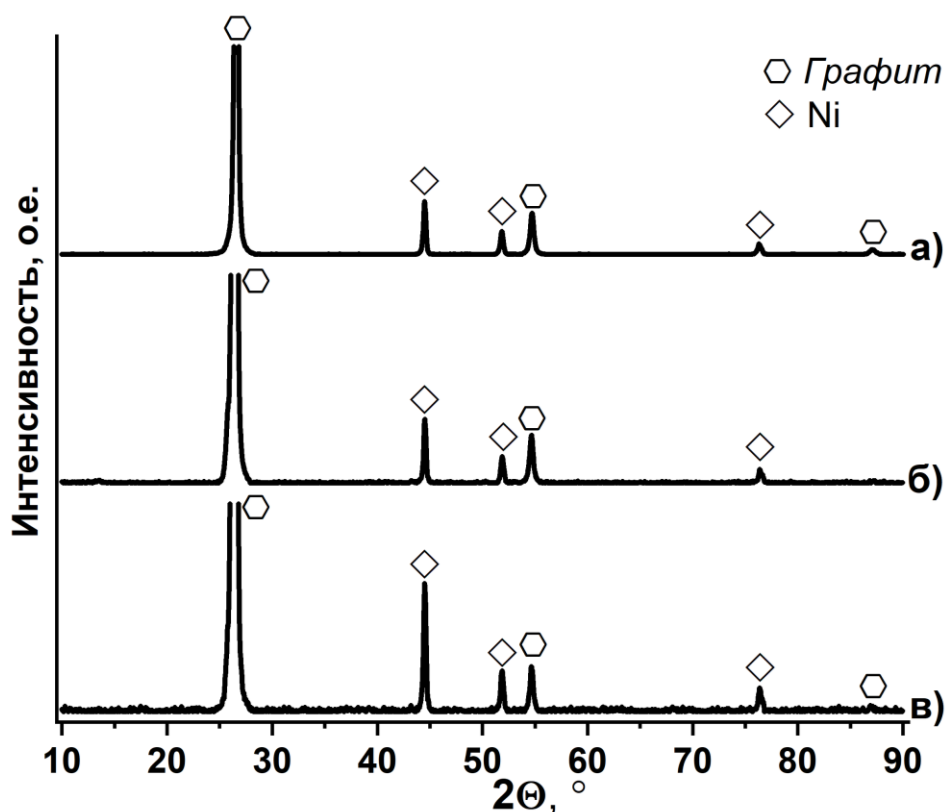


Рисунок 38 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных из смеси ОГ/ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с 75 масс.% меламина при: а) – 900 °С, б) – 700 °С, в) – 500 °С

Помимо получения композита ТРГ с фазой никеля и кобальта, показана возможность получения ТРГ с фазой твердого раствора данных металлов с железом при термообработке в атмосфере азота смесей ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{M}(\text{NO}_3)_2$ /меламин ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$).

На дифрактограмме образца ТРГ_{ОГ}-FeCo (**рисунок 39 а**), наблюдаются пики, относящиеся к фазе графита и фазе твердого раствора Fe_xCo_y с ОЦК решеткой. При этом не наблюдается фазы металлического кобальта с ГЦК решеткой, что указывает на то, что весь кобальт содержится в структуре ОЦК решетки железа в виде сплава Fe_xCo_y . Параметр a решетки Fe_xCo_y составил $2,849 \pm 0,003 \text{ \AA}$, что соответствует примерному соотношению Fe:Co в твердом растворе 1:1 и согласуется с литературными данными [199].

Никель, как и кобальт, имеет ГЦК решетку ($a = 3,524 \text{ \AA}$). При термообработке смеси ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ /меламин образуется ТРГ_{ОГ}-FeNi, металлсодержащая фаза которого представлена твердым раствором замещения железом никеля, имеющим ГЦК решетку ($a = 3,580 \pm 0,006 \text{ \AA}$) (**рисунок 39 б**). При этом на дифрактограмме не наблюдается пиков, относящихся к металлическому

железу, что указывает на то, что все железо находится в ГЦК решетке никеля. Небольшое плечо на пиках сплава в области больших углов может указывать на то, что небольшая часть никеля находится в виде металла, с несколько меньшим параметром a , чем у сплава, т.к. атомный радиус железа больше радиуса никеля [200].

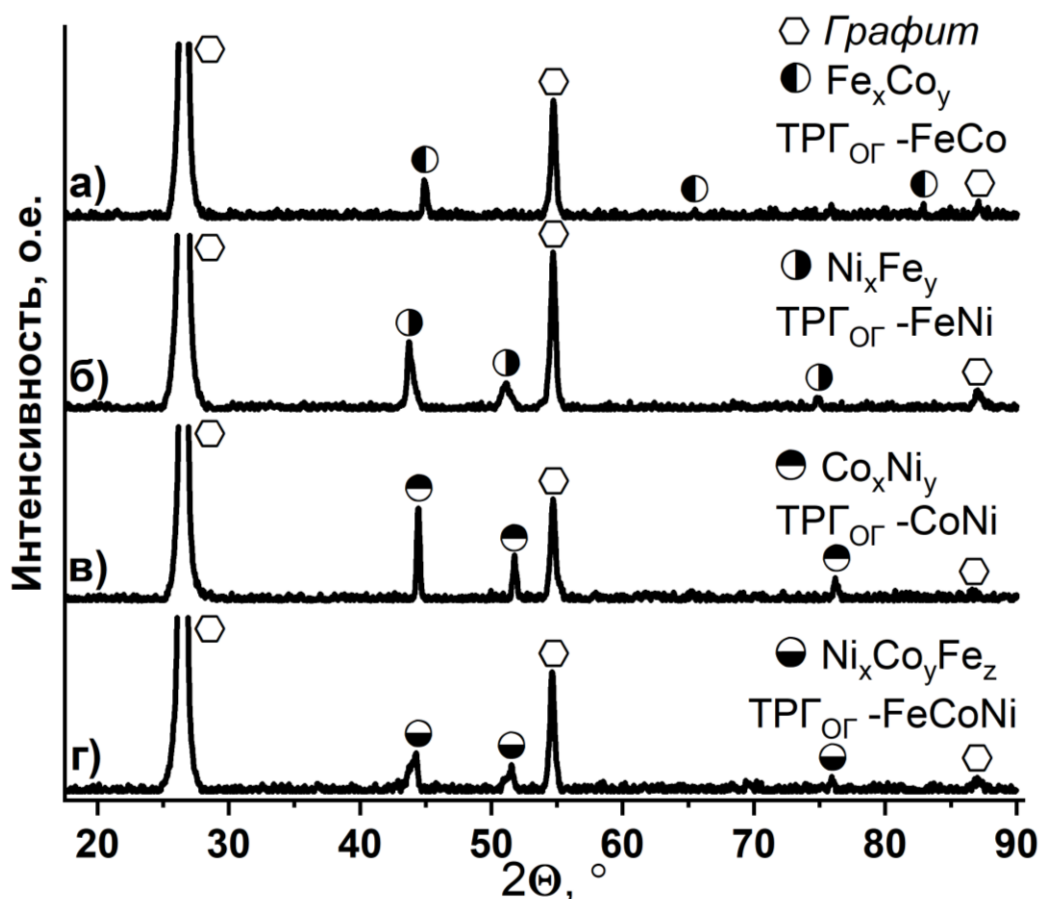


Рисунок 39 – Дифрактограммы ТРГ: а) – ТРГ_{ОГ}-FeCo, б) – ТРГ_{ОГ}-FeNi, в) – ТРГ_{ОГ}-CoNi, г) – ТРГ_{ОГ}-FeCoNi

На дифрактограмме образца ТРГ_{ОГ}-FeCoNi наблюдается ряд сдвоенных пиков (**рисунок 39 в**), относящихся к ГЦК решетке. ГЦК решетка с меньшим параметром $a = 3,541 \pm 0,002 \text{ \AA}$ относится к металлическому кобальту, в то время как решетка с большим параметром $a = 3,577 \pm 0,029 \text{ \AA}$ относится к сплаву Fe и Ni, вероятно, содержащему Co. При термообработке смеси ОГ/Co(NO₃)₂/Ni(NO₃)₂/меламин образуется ТРГ (**рисунок 39 г**), содержащий твердый раствор кобальта и никеля с ГЦК решеткой ($a = 3,534 \pm 0,001 \text{ \AA}$).

В ходе термообработки смесей ОГ/Fe(NO₃)₃/Ni(NO₃)₂/меламин выделяющийся при разложении меламина газообразный аммиак восстанавливает

оксиды до соответствующих металлов. Восстановленные Fe, Co и Ni взаимодействуют между собой, образуя твердый раствор:

$xM^1 + yM^2 + (zM^3) \rightarrow M^1_xM^2_y(M^3_z)$, в котором расчетное массовое соотношение $x:y$ или $x:y:z$ (в случае трехкомпонентного сплава) равняется единице.

Как видно из полученных данных, проведение процесса терморасширения смеси окисленного графита с нитратами металлов триады железа и восстановителем (меламином) позволяет получить ТРГ, содержащий тот или иной ферромагнитный сплав.

Образцы ТРГ_{ОГ}-Co и ТРГ_{ОГ}-Ni также исследовались методами СЭМ и EDX-спектроскопии. Интенсивный пик на EDX-спектре относится к углероду в составе ТРГ, а наличие малоинтенсивного пика кислорода связано с наличием на поверхности ТРГ кислородсодержащих функциональных групп, что характерно в принципе для любых образцов ТРГ, а не только ТРГ с нанесенной металлсодержащей фазой [201].

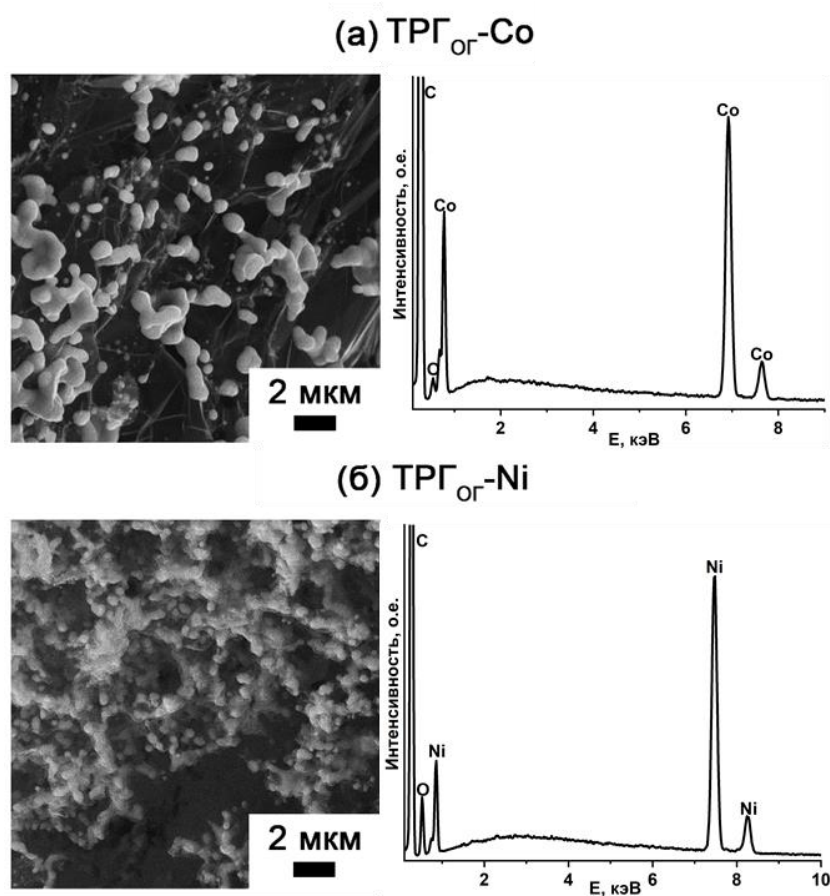


Рисунок 40 – Изображение СЭМ и EDX-спектр участка поверхности образцов: а) – ТРГ_{ОГ}-Co и б) – ТРГ_{ОГ}-Ni

Распределение, форма и размер частиц Fe (рисунк 33 б) и Co (рисунк 40 а) на поверхности ТРГ оказываются довольно схожи – это либо индивидуальные капли с размерами менее одного микрона, либо агломераты из нескольких капель с размерами до нескольких микрометров, при этом частицы Ni образуют на поверхности ТРГ непрерывные сетчатые структуры из спёкшихся частиц, размером несколько сотен нанометров (рисунк 40 б).

Для образцов ТРГ, металлсодержащая фаза которых представлена не индивидуальными металлами, а их твердыми растворами, характерна та же морфология (рисунк 41 а, б).

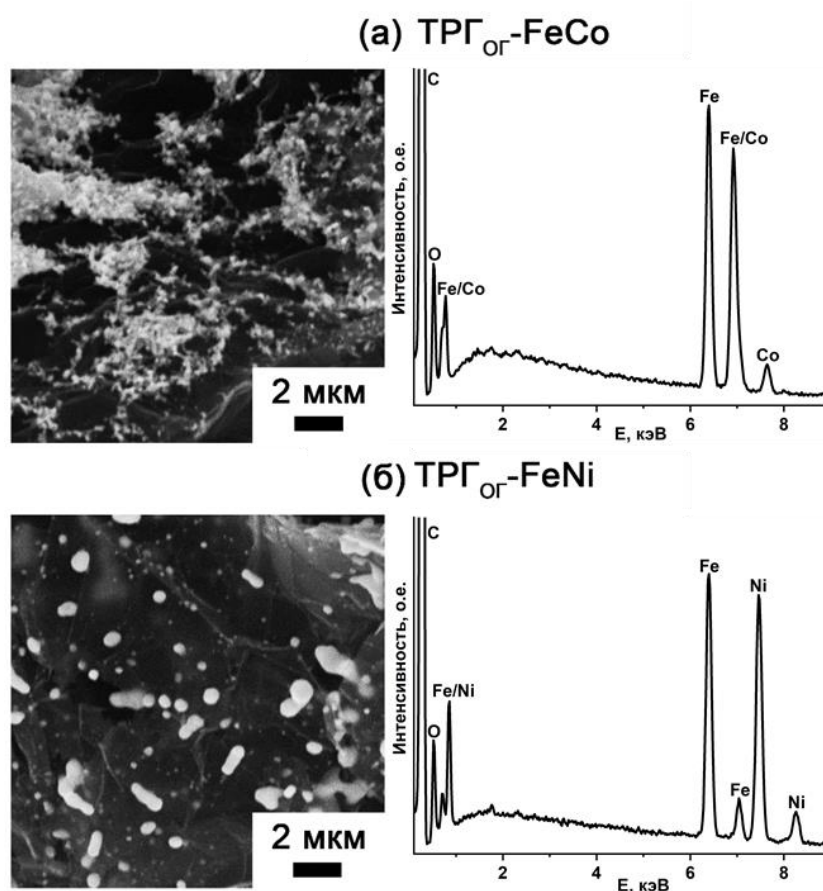


Рисунок 41 – Изображение СЭМ и EDX-спектр участка поверхности образцов: а) – ТРГ_{ОГ}-FeCo и б) – ТРГ_{ОГ}-FeNi

Дополнительным доказательством образования именно частиц твердых растворов служат данные поэлементного картирования (рисунк 42), согласно которым сигналы, соответствующие разным элементам-металлам, перекрываются и исходят от одних и тех же частиц.

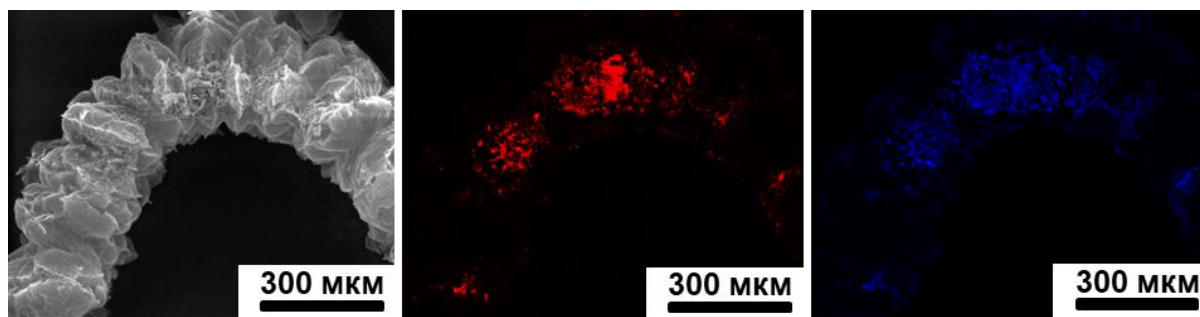


Рисунок 42 – Изображение СЭМ частицы $\text{TRG}_{\text{OG-FeCo}}$ (красным цветом показана карта распределения элемента-железа, синим – элемента-кобальта)

Таким образом, на данном этапе работы были получены композиты ТРГ с металлическими Fe, Co, Ni, а также их твердыми растворами из смесей ОГ, нитратов металлов и меламина. Данный способ позволяет получить композиты ТРГ с частицами металлов, размер которых варьируется от нескольких микрометров до сотен нанометров.

3.1.3. Магнитные и сорбционные свойства композитов ТРГ с металлсодержащими фазами, полученных из смесей окисленного графита, нитратов Fe (III), Co (II), Ni (II) и меламина

Полученные композиты в перспективе могут использоваться в качестве магнитных сорбентов, поэтому исследовались магнитные и сорбционные свойства металлсодержащих ТРГ.

Образец ТРГ, полученный из смеси $\text{ОГ}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ без меламина, содержит преимущественно ферримагнитный Fe_3O_4 и имеет минимальную намагниченность насыщения (**рисунок 43 а**) в ряду образцов, где варьировалось количество восстановителя. По данным мессбауэровской спектроскопии количество $\alpha\text{-Fe}$ в составе железосодержащей фазы ТРГ сначала увеличивается от 66 до 90 %, а затем уменьшается до 69 % при увеличении используемого восстановителя от 25 до 75 мас.% в смеси с $\text{ОГ}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Намагниченность насыщения в этой серии также сначала увеличивается до 54,7 эме/г, что соответствует образцу ТРГ с максимальным содержанием железа, а затем уменьшается.

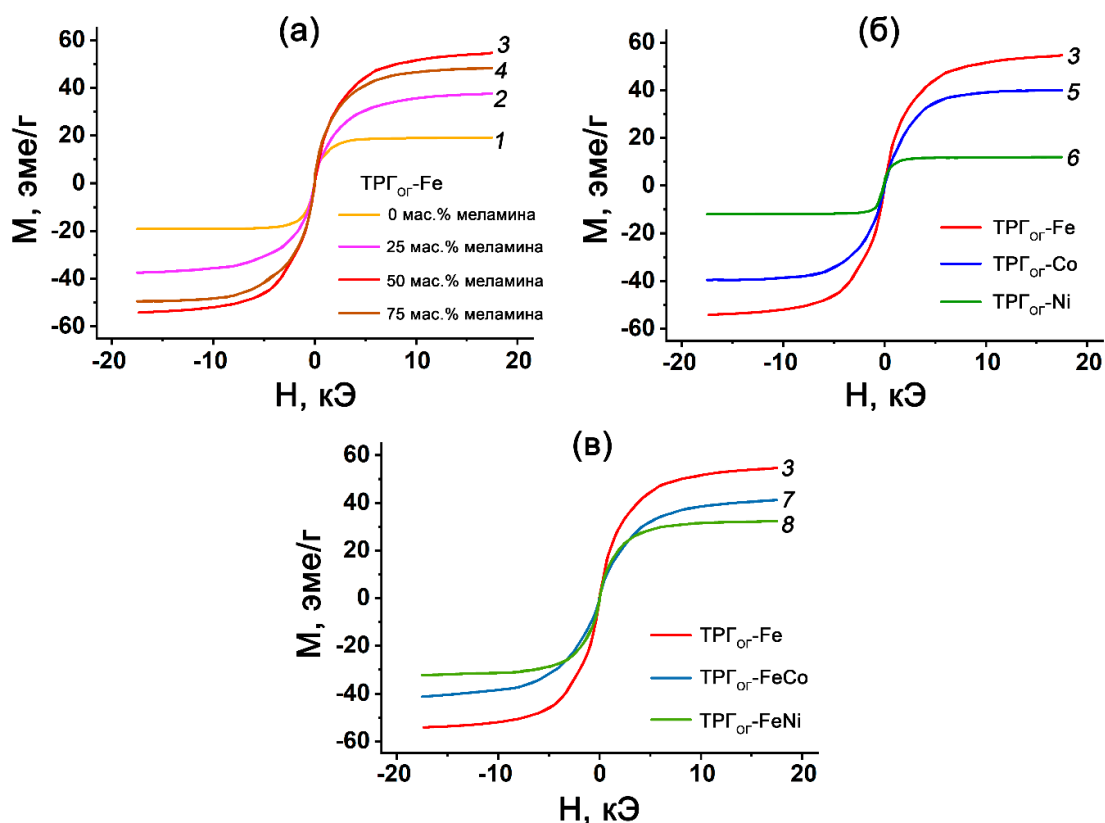


Рисунок 43 – Кривые намагниченности (а) образцов железосодержащего ТРГ, полученного из смеси ОГ/ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ с 0 % (1), 25 % (2), 50 % (3), 75 % (4) меламина.

Кривые намагниченности (б) образцов ТРГ с α -железом (3), кобальтом (5) и никелем (6). Кривые намагниченности (в) образцов ТРГ с α -железом (3), сплавом железа с кобальтом (7) и сплавом железа с никелем (8)

Композиты ТРГ с металлическими Co и Ni при практически равном количестве металлсодержащей фазы, характеризовались меньшей намагниченностью насыщения, чем ТРГ с α -Fe (**рисунок 43 б**), за счет меньшей намагниченности индивидуальных металлов ($M(\text{Fe}) = 218$ эме/г, $M(\text{Co}) = 161$ эме/г, $M(\text{Ni}) = 54$ эме/г [202]).

Для образцов ТРГ с твердыми растворами FeCo и FeNi наблюдалось снижение намагниченности насыщения 1,3 и 1,7 раз, соответственно, по сравнению с ТРГ, содержащими только α -Fe (**рисунок 43 в**) за счет опять же меньшей намагниченности сплавов по сравнению с чистым железом.

Для применения металлсодержащего термически расширенного графита в качестве магнитного сорбента нефти и других жидких углеводородов с поверхности воды при их разливах и утечках он должен отвечать следующим основным требованиям: высокая сорбционная емкость к поглощаемому веществу (нефть, жидкие УВ), низкая сорбционная емкость к среде (вода), в которой

находится сорбат, наличие магнитной фазы в количестве достаточном для сбора, насыщенного сорбатом ТРГ, с помощью магнита. Полученный композит отвечает всем этим характеристикам (рисунки 44).

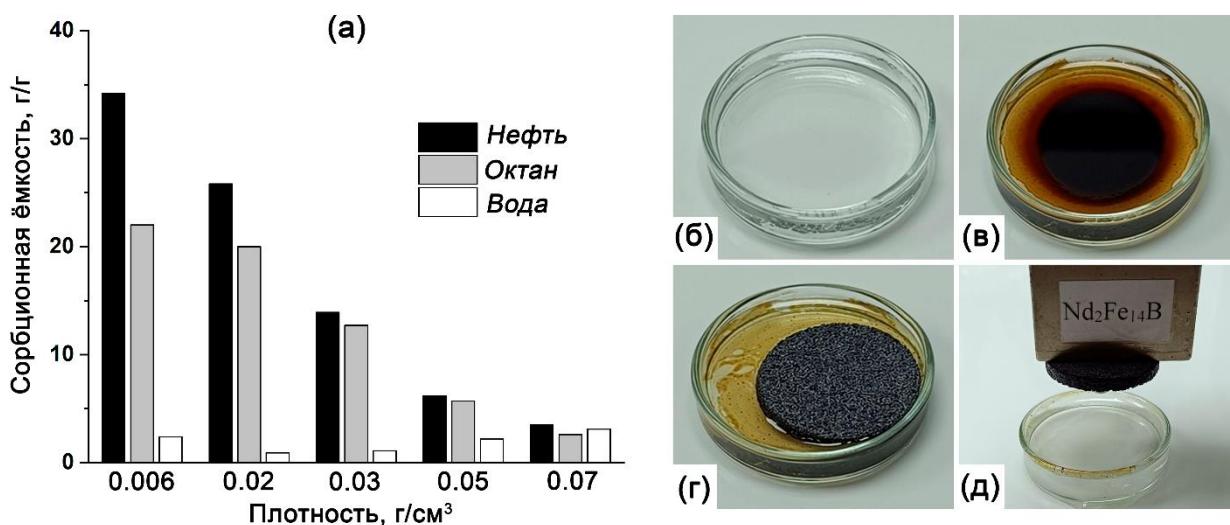


Рисунок 44 – (а) Зависимость сорбционной емкости от плотности подпрессованных компактов ТРГ_{ОГ}-Fe. Удаление ТРГ/Fe с адсорбированной нефтью с помощью магнита: (б) поверхность воды, (в) пятно нефти на поверхности воды, (г) сорбция нефти компактом ТРГ/Fe, (д) удаление компакта ТРГ/Fe с сорбированной нефтью с поверхности воды с помощью Nd-Fe-B магнита

Таким образом, на данном этапе работы были получены низкоплотные (насыпная плотность ТРГ порядка 4-6 г/л) композиты терморасширенного графита с металлическими железом, кобальтом, никелем, а также их сплавами с железом из смесей окисленного графита, нитратов металлов и меламина. Данный способ совмещает стадию терморасширения ОГ и восстановления металлсодержащей фазы, что позволяет получить композиты ТРГ с частицами металлов, размер которых варьируется от десятков нанометров до нескольких микрометров. Все допированные металлической фазой композиты отличаются сравнительно высокой намагниченностью насыщения, значение которой оказалось максимальным у ТРГ_{ОГ}-Fe (54,7 эме/г) при общем содержании металлической фазы в образце порядка 27%_{масс.}. Сорбционная емкость для порошка этого ТРГ составляет более 30 г/г по отношению к нефти и менее 2 г/г по отношению к воде.

Стоит отметить, что некоторым недостатком этого метода является использование окисленного графита, который является продуктом промывки водой ИСГ с HNO_3 . То есть использование ОГ добавляет дополнительную стадию в цепочку получения ТРГ, а образующиеся при этом промывные воды требуют

стадий очистки и утилизации растворенной кислоты. Поэтому перспективным выглядит метод получения металлсодержащего ТРГ напрямую из интеркалированных соединений графита с хлоридами металлов.

3.2. Получение композитов ТРГ с металлсодержащими фазами путем термообработки интеркалированных соединений графита с хлоридами Fe (III), Co (II), Ni (II), обработанных жидким аммиаком и алкиламинами

3.2.1. Железосодержащий ТРГ, полученный из ИСГ-FeCl₃, обработанных жидким NH₃ и алкиламинами

Как было показано в предыдущем разделе, металлы триады железа могут быть восстановлены из своих солей при высокотемпературной обработке в ходе реакции с газообразным восстановителем. Прекурсор образования металлсодержащей фазы может быть введен не только при модификации окисленного графита, но и непосредственно в сам графит при интеркаливании. Нитраты металлов триады железа в принципе могут быть внедрены в графит [203], однако только лишь для ИСГ-Co(NO₃)₂ известна методика, позволяющая получить соединения внедрения наиболее заполненных первой C₁₂Co(NO₃)₂ и второй C₂₅Co(NO₃)₂ ступеней [204]. При этом синтез ИСГ с нитратами является существенно менее изученным, препаративно сложным и потенциально небезопасным за счет того, что реакция между безводными нитратами некоторых переходных металлов и графитом сильно экзотермическая и может даже идти со взрывом [204]. Поэтому в настоящей работе было решено использовать в качестве металлсодержащего интеркалата не нитраты, а хлориды металлов триады железа.

Из литературных данных известно, что интеркалированные соединения графита с хлоридами металлов (ИСГХМ) могут насыщаться аммиаком и некоторыми алкиламинами, образуя комплексные соединения с хлоридом металла, точная структура которых еще не до конца установлена. Таким образом, есть основания ожидать, что при термообработке в инертной атмосфере комплексов ИСГХМ с аммиаком и алкиламинами могут быть получены низкоплотные композиты терморасширенного графита с фазой металла (рисунок 45).

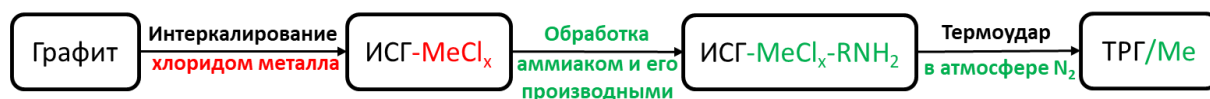


Рисунок 45 – Схема получения композитов терморасширенного графита с металлосодержащими фазами путем термообработки в инертной атмосфере ИСГХМ, насыщенных аммиаком и алкиламинами

Как и в предыдущей рассматриваемой схеме на первом этапе получения композитов ТРГ/Ме необходимо произвести синтез интеркалированного соединения графита, но теперь уже с хлоридом металла. И если для синтеза ИСГ- HNO_3 наиболее эффективным является жидкофазный способ получения, то для ИСГХМ таким способом является газофазный.

Вначале рассмотрим получение железосодержащего ТРГ и, соответственно, синтез ИСГ- FeCl_3 . В работе были опробованы оба известных варианта проведения газофазного синтеза ИСГ- FeCl_3 : безградиентный и градиентный (таблица 15).

Таблица 15.

Сравнение состава ИСГ- FeCl_3 , полученных различными способами синтеза.

ИСГ	Межслоевое расстояние d_i , Å	Период идентичности I_c , Å	Брутто-состав ИСГ
Безградиентный способ			
ИСГ- FeCl_3 -I	$9,43 \pm 0,01$	$9,43 \pm 0,01$	$\text{C}_{6,0 \pm 0,5} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -II	$9,40 \pm 0,05$	$12,75 \pm 0,05$	$\text{C}_{12,0 \pm 0,7} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -III	$9,43 \pm 0,02$	$16,13 \pm 0,02$	$\text{C}_{18,0 \pm 0,9} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -IV	$9,43 \pm 0,02$	$19,48 \pm 0,02$	$\text{C}_{24,0 \pm 1,2} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -V	$9,39 \pm 0,03$	$22,79 \pm 0,03$	$\text{C}_{30,0 \pm 1,6} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -VI	$9,38 \pm 0,04$	$26,13 \pm 0,04$	$\text{C}_{36,0 \pm 1,9} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -VII	$9,39 \pm 0,04$	$29,49 \pm 0,04$	$\text{C}_{42,0 \pm 2,2} \text{FeCl}_3$
Градиентный способ			
ИСГ- FeCl_3 -I	$9,40 \pm 0,01$	$9,40 \pm 0,01$	$\text{C}_{6,5 \pm 0,1} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -II	$9,35 \pm 0,03$	$12,70 \pm 0,03$	$\text{C}_{14,4 \pm 0,1} \text{FeCl}_3$
ИСГ- FeCl_3 -III	$9,47 \pm 0,02$	$16,17 \pm 0,02$	$\text{C}_{19,0 \pm 0,1} \text{FeCl}_3$

На основании данных РФА (рисунок 46, рисунок 47) был определен фазовый состав и рассчитан период идентичности полученных ИСГ- FeCl_3 . Установлено, что во всех случаях образуются однофазные образцы ИСГ различных ступеней без примесей исходных реагентов и иных веществ.

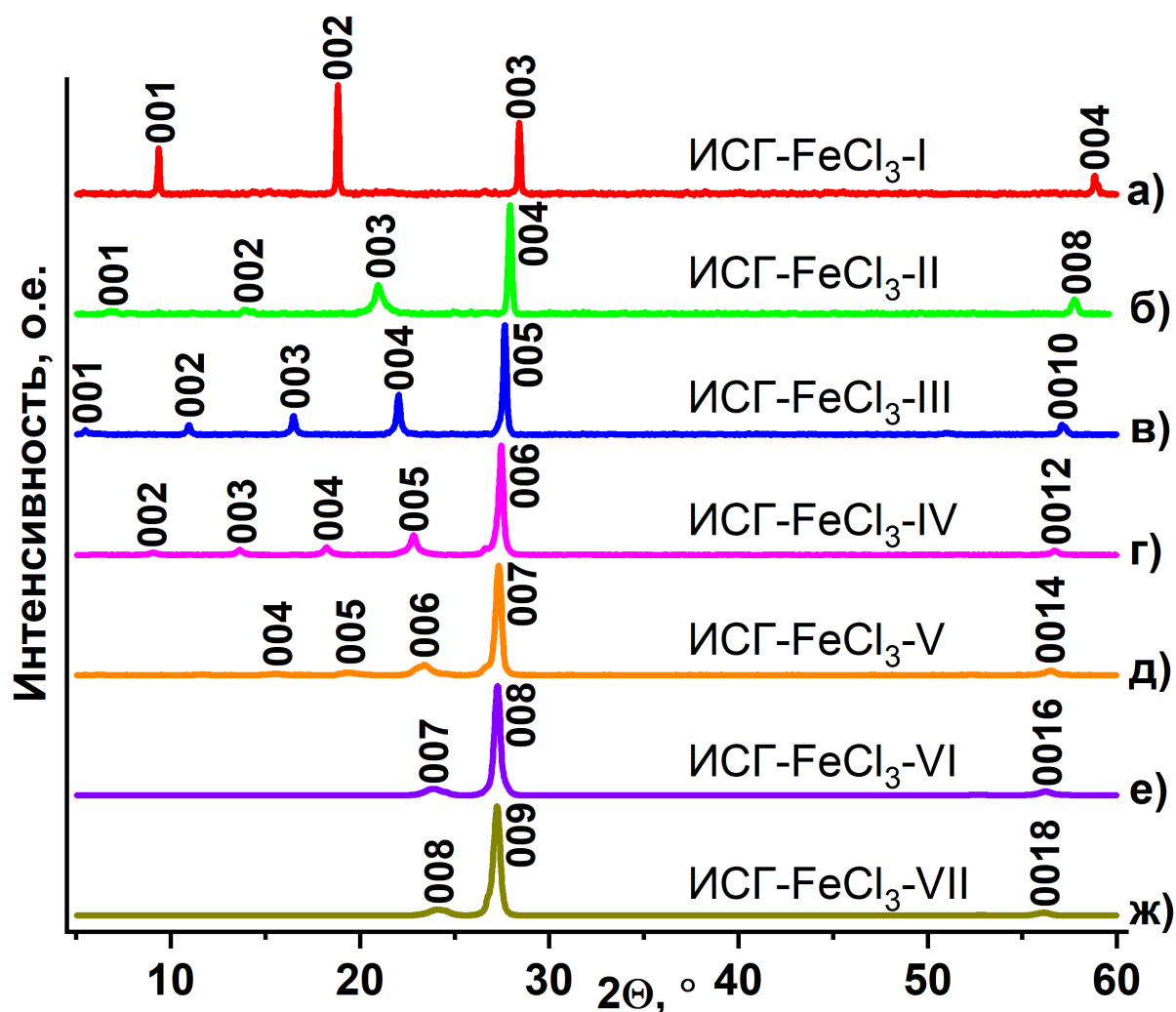


Рисунок 46 – Дифрактограммы ИСГ-FeCl₃: а) – первой, б) – второй, в) – третьей, г) – четвертой, д) – пятой, е) – шестой, ж) – седьмой ступеней, полученных по безградиентному способу

В случае получения ИСГ-FeCl₃ градиентным методом образуются более упорядоченные соединения: пики не уширены, хорошо детектируются даже низкоинтенсивные рефлекссы (**рисунок 47**). Однако по градиентному методу в работе не удалось получить ИСГ с номером ступени > III. Кроме того, данный метод не подходит для синтеза ИСГ с другими хлоридами металлов триады железа, а также является более сложным с препаративной и организационно-технической точек зрения. Поэтому в целях унификации результатов было решено все дальнейшие исследования проводить с ИСГ, полученными по **безградиентному** способу.

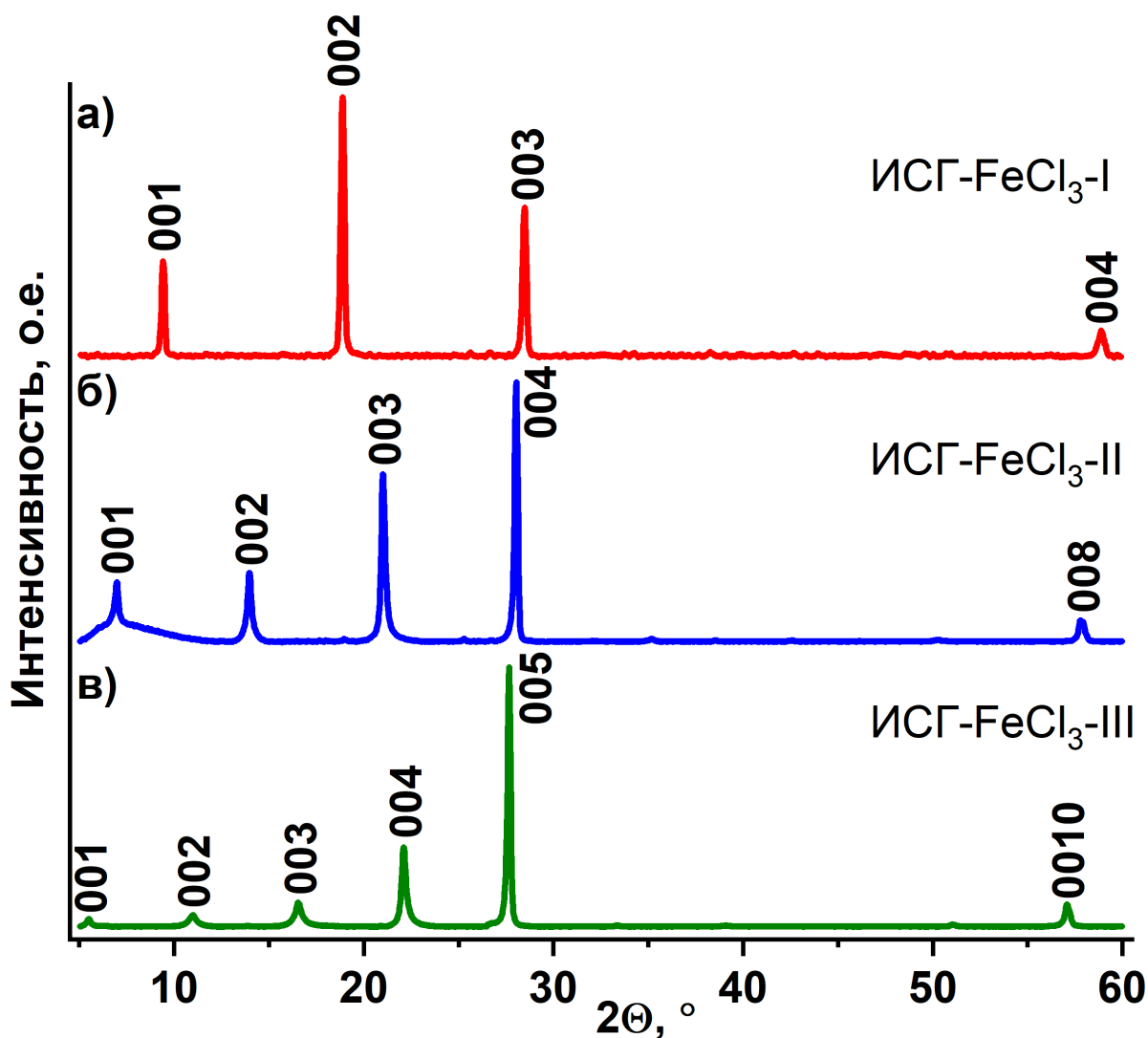


Рисунок 47 – Дифрактограммы ИСГ-FeCl₃: а) – первой, б) – второй, в) – третьей ступеней, полученных по градиентному способу

Полученные безградиентным методом ИСГ-FeCl₃ I-VII ступеней были обработаны жидкими аммиаком и алкиламинами, взятыми в избытке, и выдержаны в течение как минимум 240 часов при комнатной температуре в запаянных ампулах для максимального насыщения. После выдержки ампула вскрывались, избыток амина испарялся до постоянной массы модифицированного ИСГ и оценивался привес амина, выраженный для наглядности в количестве молекул на одну формульную единицу ИСГ (**рисунок 48**). Например, ИСГ-FeCl₃ второй ступени, насыщенное аммиаком, имело брутто-состав C₁₂FeCl₃·2,5NH₃, а ИСГ-FeCl₃ пятой ступени, насыщенное метиламином – C₃₀FeCl₃·7,1CH₃NH₂.

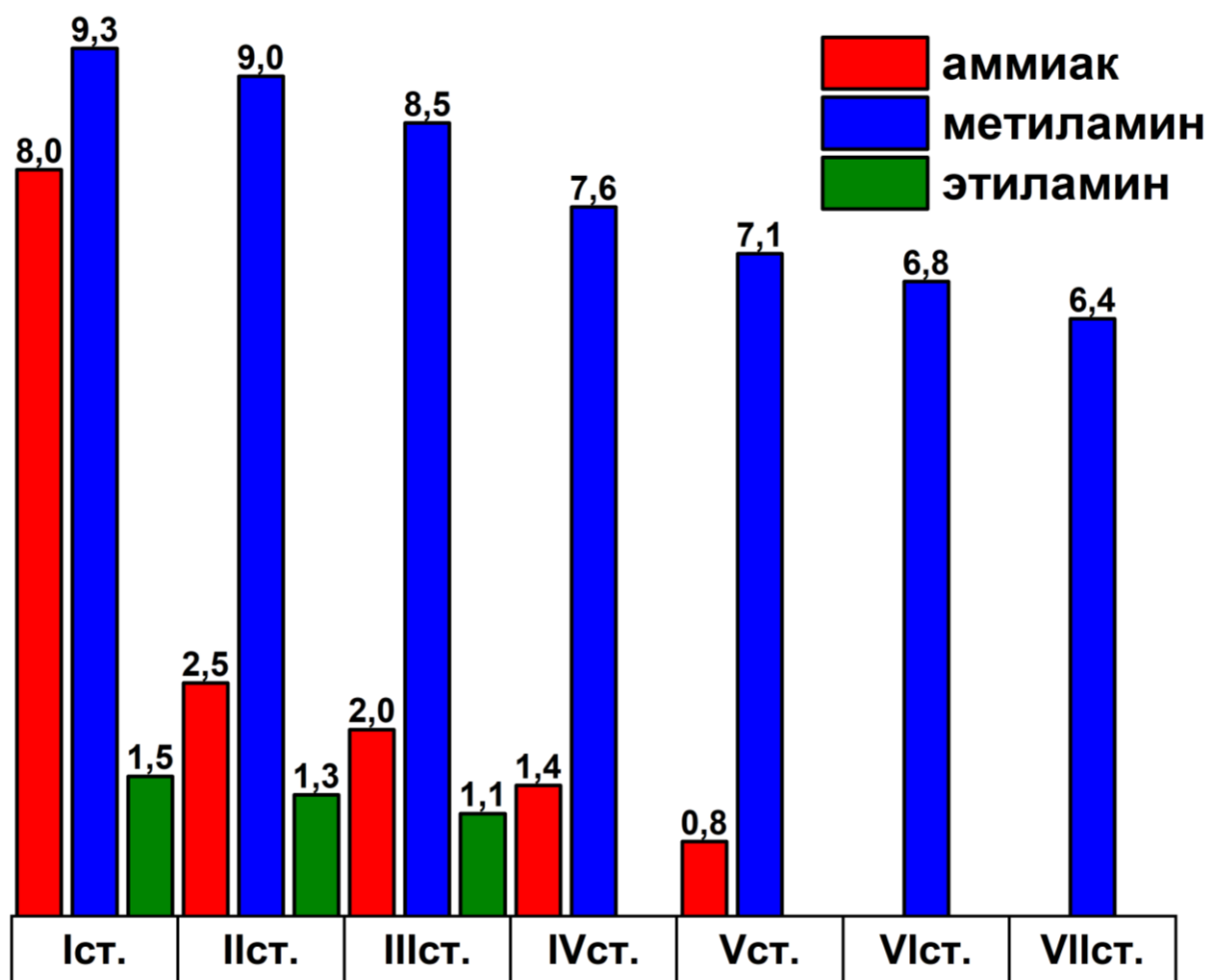


Рисунок 48 – Насыщаемость ИСГ-FeCl₃ различных ступеней аммиаком, метил- и этиламиноом. Число над столбцом указывает количество молекул амина, приходящихся на одну формульную единицу ИСГ

Как видно из приведенной диаграммы, в наибольшей степени ИСГ-FeCl₃ способны насыщаться метиламином, который в отличие от аммиака и этиламина способен в значительных количествах внедряться даже в соединения высоких ступеней, что может быть связано с несколькими факторами: бо́льшая, чем у аммиака основность, но меньший чем у этиламина размер молекулы, а также хорошая растворимость метиламинового комплекса с хлоридом железа в самом метиламине. Отметим также, что максимальная степень насыщения характерна для ИСГ-FeCl₃ первой ступени, поэтому рассмотрим более подробно структуру образующихся соединений именно на его примере.

Дифрактограмма исходного ИСГ-FeCl₃-I в сравнении с дифрактограммами ИСГ, насыщенных аммиаком и аминами представлена на (рисунок 49).

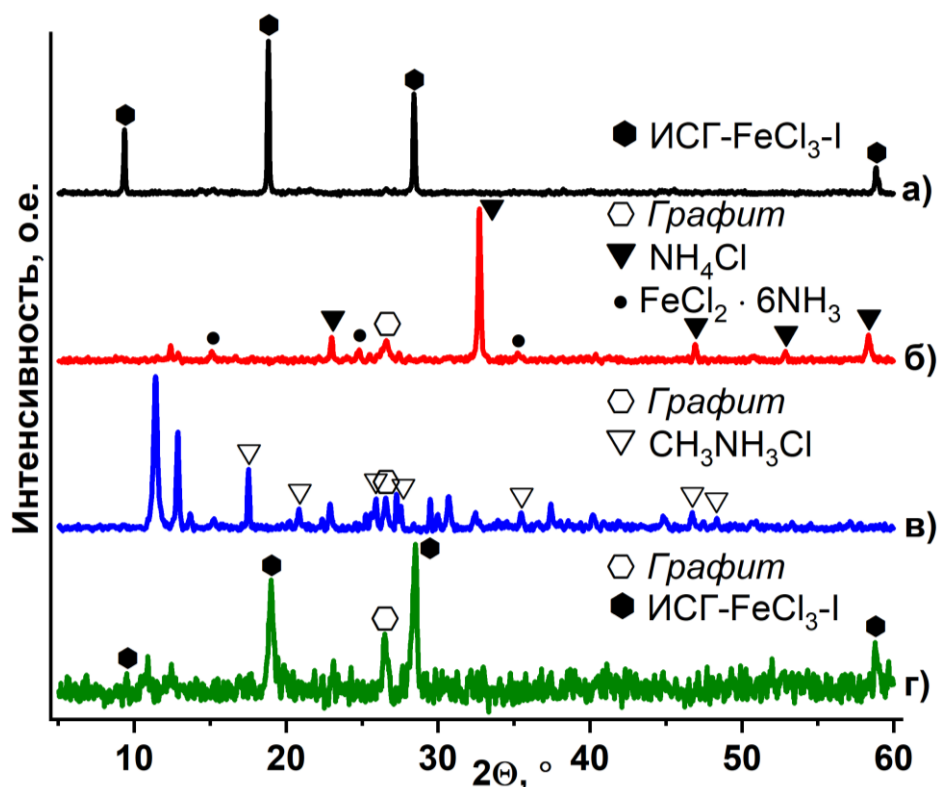


Рисунок 49 – Дифрактограммы: а) – исходного ИСГ-FeCl₃-I и насыщенных б) – аммиаком ИСГ-FeCl₃-Ам, в) – метиламином ИСГ-FeCl₃-МА, г) – этиламином ИСГ-FeCl₃-ЭА

Более детальное исследование структуры ИСГ было проведено методом мессбауэровской спектроскопии (**рисунок 50**). Мессбауэровский спектр исходного ИСГ-FeCl₃ (**рисунок 50 а**) представлен преимущественно одним подспектром в виде синглета с $IS = 0,48$ мм/с (**таблица 16**), который относится к Fe³⁺ в составе FeCl₃, интеркалированного в графитовую матрицу [205]. Увеличение значения IS по сравнению с IS для чистого FeCl₃ может свидетельствовать о переносе π -электронов графита на d-орбитали железа в молекулах FeCl₃ [205]. Также малоинтенсивный подспектр в виде дублета с большими $IS = 1,08$ мм/с и $QS = 0,78$ мм/с относится к Fe²⁺ в FeCl₂, интеркалированному в графит. Дублет с $IS = 0,21$ мм/с и $QS = 0,45$ мм/с относится к Fe³⁺ в составе FeCl₃, находящегося в межкристаллитном пространстве графитовой матрицы.

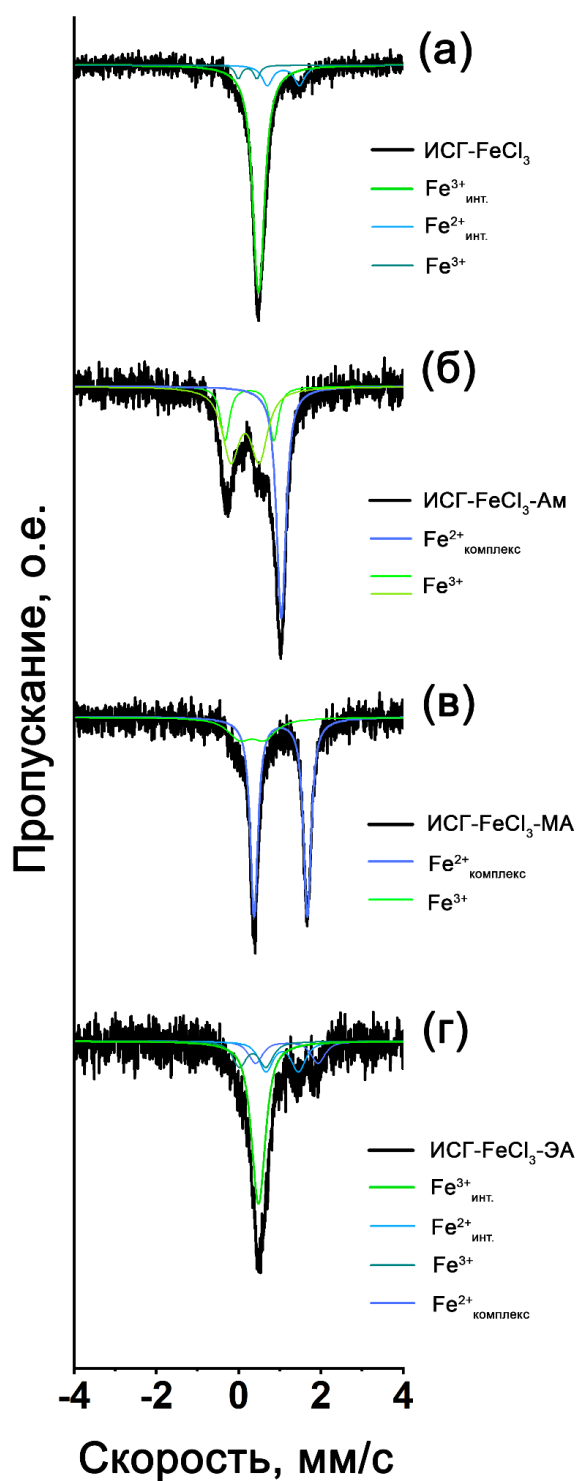


Рисунок 50 – Мессбауэровские спектры: а) – исходного ИСГ-FeCl₃ и ИСГ, насыщенных б) – аммиаком ИСГ-FeCl₃-Ам, в) – метиламином ИСГ-FeCl₃-МА, г) – этиламином ИСГ-FeCl₃-ЭА

В мессбауэровском спектре образца ИСГ-FeCl₃-Ам (индекс «Ам» означает, что речь идет об образце ИСГ, насыщенном аммиаком) (**рисунок 50 б**) появляется синглет с $IS = 1,04$ мм/с, относящийся к Fe²⁺ в аммиачном комплексе хлорида железа Fe(NH₃)₆Cl₂ [206,207]. В гексаамине хлорида железа ион железа находится в

высокоспиновом состоянии, и каждый ион окружен правильной октаэдрической конструкцией из шести лигандов NH_3 , кристаллическая решетка – гранецентрированная кубическая [206]. Вероятно, реакция FeCl_3 с аммиаком приводит к восстановлению Fe^{3+} до Fe^{2+} :



Однако два дополнительных дублета в мессбауэровском спектре, связанных с наличием Fe^{3+} в составе образца, указывают на то, что не все железо находится в образце в виде $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$.

В то же время на дифрактограмме ИСГ- FeCl_3 -Ам, обработанного NH_3 (**рисунок 49 б**), присутствуют пики, соответствующие $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ и NH_4Cl , что согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии. Кроме того, отсутствие пиков, соответствующих исходному ИСГ- FeCl_3 -I (**рисунок 49 а**), и появление линий графита на дифрактограмме ИСГ- FeCl_3 -Ам указывает на то, что обработка ИСГ- FeCl_3 аммиаком приводит к деинтеркаляции внедренного хлорида. Можно предположить, что аммиак проникает в межслоевое пространство графита и взаимодействует с хлоридом, находящимся между графеновыми плоскостями образуя аммиачный комплекс. Объем агломератов хлорида железа, насыщенных аммиаком, увеличивается, в результате чего они более не могут удерживаться в межслоевом пространстве. Часть из них покидает межслоевое пространство графита и комплекс оказывается оттеснен в межкристаллитное пространство графитовой матрицы.

На мессбауэровском спектре образца ИСГ- FeCl_3 -МА (индекс «МА» означает, что речь идет об образце ИСГ, насыщенном метиламином) появляется дублет с $\text{IS} = 1,02$ мм/с и $\text{QS} = 1,29$ мм/с, что указывает на образование комплекса FeCl_2 с метиламином (**рисунок 50 в**). Изомерный сдвиг дублета схож с IS синглета, соответствующего $\text{Fe}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. Это свидетельствует об образовании комплекса FeCl_2 с CH_3NH_2 , однако высокое значение QS, может указывать на структурный переход комплексного соединения из кубической решетки в моноклинную [207]. На дифрактограмме образца ИСГ- FeCl_3 -МА (**рисунок 49 в**) появляется большой ряд новых рефлексов, часть из которых можно однозначно отнести к хлориду метиламмония, образование которого указывает на протекание аналогичных процессов восстановления железа, как и в случае обработки аммиаком. Другие

рефлексы скорее всего относятся к фазе комплекса хлорида железа с метиламином. При этом на дифрактограмме ИСГ-FeCl₃-МА также отсутствуют пики, относящиеся к фазе исходного ИСГ.

Мессбауэровский спектр ИСГ-FeCl₃-ЭА (индекс «ЭА» означает, что речь идет об образце ИСГ, насыщенном этиламином) (**рисунок 50 г**) во многом напоминает спектр исходного ИСГ-FeCl₃, однако отличается от него из-за появления слабого дублета малой интенсивности с IS = 1,17 мм/с и QS = 1,51 мм/с, который указывает на образование комплекса FeCl₂ с этиламином. Согласно РФА, после обработки этиламином структура исходного ИСГ сохраняется, при этом на дифрактограмме ИСГ-FeCl₃-ЭА (**рисунок 49 г**) появляется пик графита. По-видимому, лиганд этиламина бóльшего размера не проникает в графитовую матрицу и способен взаимодействовать только с хлоридом железа, расположенным на периферии частиц графита.

Таблица 16.

Параметры мессбауэровских спектров (комнатная температура) исходного ИСГ-FeCl₃ и образцов ИСГ, насыщенных аммиаком, метил- и этиламином.

Образец	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %	Фаза
ИСГ-FeCl ₃ -I	0,48	0,05	81	Fe ³⁺ (синглет)
	1,08	0,78	14	Fe ²⁺ (дублет)
	0,21	0,45	5	Fe ³⁺ (дублет)
ИСГ-FeCl ₃ -Ам	1,04	0,00	40	Fe ²⁺ (синглет)
	0,15	0,68	43	Fe ³⁺ (дублет)
	0,26	1,19	17	Fe ³⁺ (дублет)
ИСГ-FeCl ₃ -МА	1,02	1,29	78	Fe ²⁺ (дублет)
	0,32	0,60	22	Fe ³⁺ (дублет)
ИСГ-FeCl ₃ -ЭА	0,48	0,00	52	Fe ³⁺ (синглет)
	1,06	0,79	19	Fe ²⁺ (дублет)
	0,34	0,64	15	Fe ³⁺ (дублет)
	1,17	1,52	14	Fe ²⁺ (дублет)

На ПЭМ-изображении ИСГ-FeCl₃-I (**рисунок 51 а**) можно различить слои с межплоскостным расстоянием, которое примерно в три раза превышает межплоскостное расстояние (002) для графита. Это расстояние соответствует толщине заполненного интеркалатом слоя – 9,40 Å в ИСГ-FeCl₃. Погрешность определения межслоевого расстояния связана с тем, что точность ПЭМ анализа

несколько уступает точности РФА. Аналогичные результаты были получены и в работе [142].

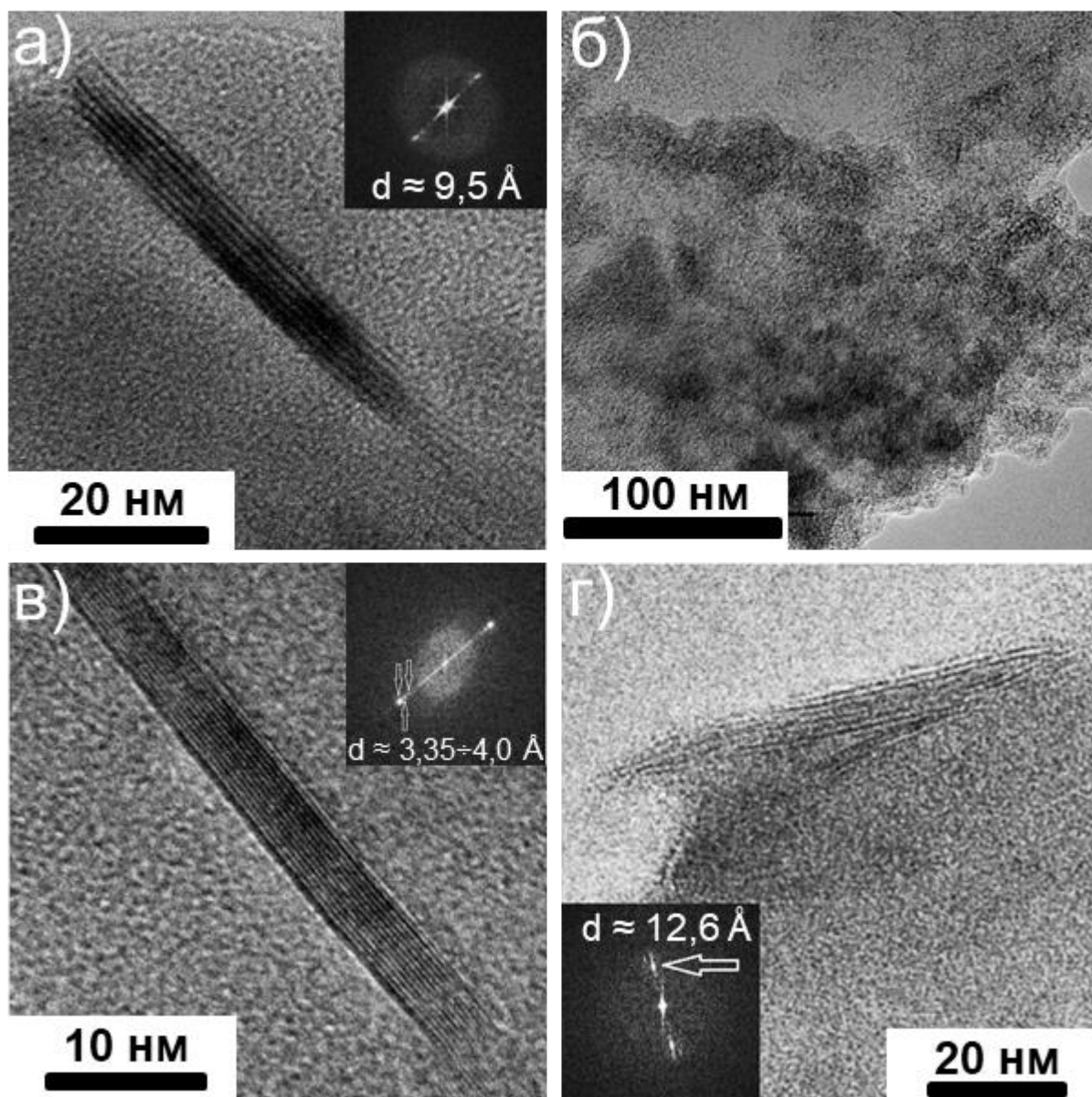


Рисунок 51 – Изображения ПЭМ поверхности: а) – исходного образца ИСГ-FeCl₃-I и б-г) – образца ИСГ-FeCl₃, насыщенного метиламином. По углам на вставках приведены FFT-изображения и определенные по ним межслоевые расстояния

Насыщенное метиламином ИСГ-FeCl₃ также было исследовано методом ПЭМ. В образце такого ИСГ есть области, где на поверхности графита находится FeCl₃ в аморфном состоянии (**рисунок 51 б**). Часто встречаются слои графита с разными межплоскостными расстояниями (**рисунок 51 в**). при этом наблюдается увеличение расстояний от 3,35 Å до 3,60 - 4,00 Å. Эти данные хорошо согласуются с данными РФА, согласно которым часть связанного в метиламиновый комплекс хлорида деинтеркалируется из межслоевого пространства графита. Также в образце

присутствуют области с сильно увеличенными межплоскостными расстояниями (**рисунок 51 г**). Стрелкой на вкладке с FFT-изображением показан яркий рефлекс, соответствующий межплоскостному расстоянию в 12,6 Å. Через рефлекс проходят тяжи, на которых в свою очередь также видны слабые рефлексы. Такая картина свидетельствует о том, что расстояния между слоями меняются в пределах примерно от 10,7 до 15,6 Å. Таким образом, подтверждается наличие в образце ИСГ-FeCl₃-МА областей со значительно большими по сравнению с исходным ИСГ-FeCl₃ межслоевыми расстояниями.

Как уже было отмечено, насыщенность ИСГ-FeCl₃ аммиаком и алкиламинами уменьшается при переходе от более заполненных ИСГ к менее заполненным. Дифрактограммы, отражающие фазовый состав насыщенных аммиаком ИСГ-FeCl₃ 1-5 ступеней, представлены на **рисунке 52**.

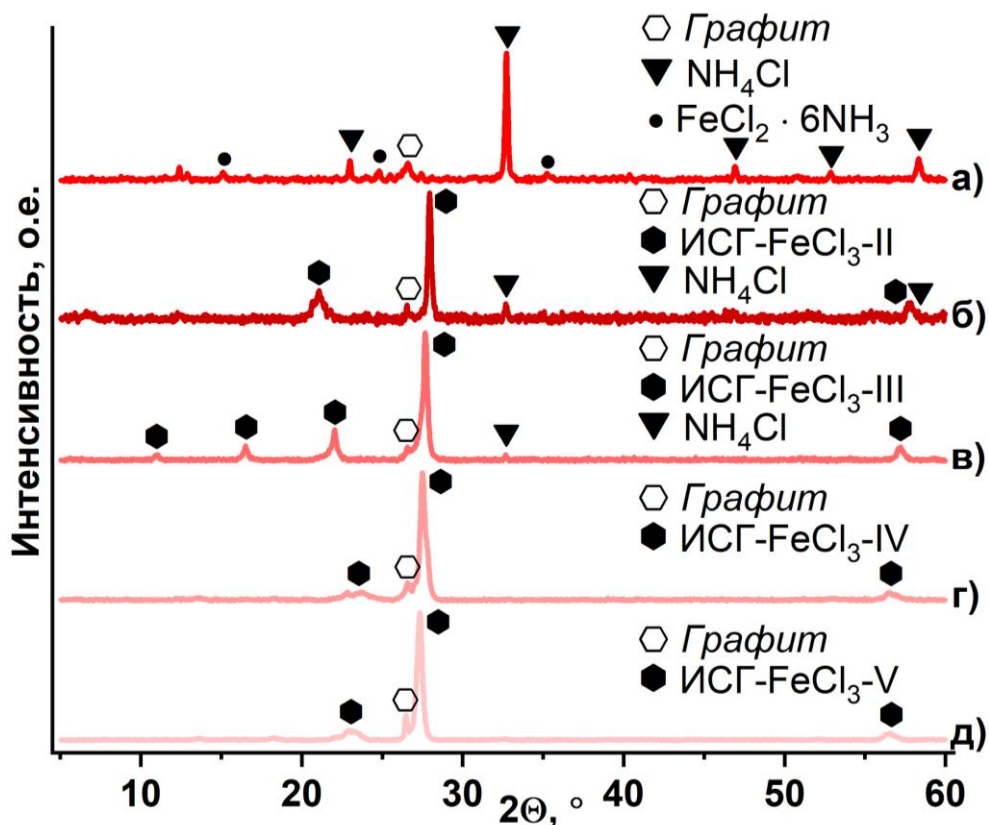


Рисунок 52 – Дифрактограммы насыщенных аммиаком ИСГ-FeCl₃: а) – первой, б) – второй, в) – третьей, г) – четвертой, д) – пятой ступеней

Хорошо видно, что при насыщении ИСГ-FeCl₃-I аммиаком (привес составляет 8 молекул аммиака на одну формульную единицу ИСГ) исчезает фаза исходного ИСГ, при этом появляется фаза графита, а также идентифицируются фазы Fe(NH₃)₆Cl₂ и NH₄Cl, являющихся продуктами взаимодействия FeCl₃ с

аммиаком (**рисунок 52 а**). Однако при насыщении ИСГ-FeCl₃-II (привес составляет лишь 2,5 молекулы аммиака на одну формульную единицу ИСГ) структура исходного соединения во многом сохраняется, но при этом все равно образуется небольшое количество графита и NH₄Cl (**рисунок 52 б**). С увеличением номера ступени и снижением насыщаемости ИСГ аммиаком фазовый состав образовавшегося аддукта все более напоминает фазовый состав исходного ИСГ, однако во всех случаях детектируется образование фазы графита. Это может быть связано с тем, что с аммиаком взаимодействует только с FeCl₃, находящийся в краевых областях графитовых частиц, а внутренние области оказываются для него недоступны.

Тот факт, что насыщаемость ИСГ аминами падает с увеличением номера ступени можно объяснить при рассмотрении структуры соединения внедрения в рамках модели Дюма-Эролда, согласно которой интеркалированное вещество внутри графитовых галерей образует не непрерывные сплошные слои, а домены (островки), отделенные друг от друга незаполненными интеркалатом областями (**рисунок 53**).

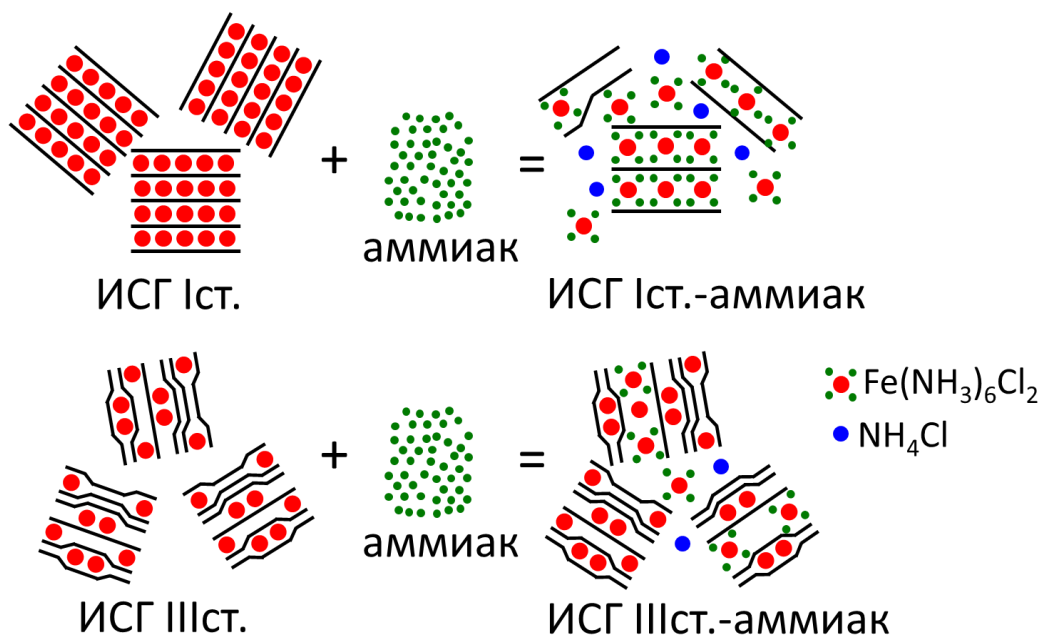


Рисунок 53 – Схема, иллюстрирующая взаимодействие ИСГ-FeCl₃ разных ступеней с аммиаком

Благодаря тому, что в соединении первой ступени интеркалатом заполнено все межслоевое пространство, аммиак способен проникать на всю глубину графитовых частиц и взаимодействовать с находящимся там хлоридом. Поэтому на

дифрактограмме ИСГ-FeCl₃-I, насыщенного аммиаком (рисунк 52 а), не наблюдается рефлексов, относящихся к исходному ИСГ. А в соединении, например, третьей ступени уже существуют изолированные области, в которые аммиак проникнуть не может, соответственно находящийся там хлорид не вступает в реакцию, в результате чего на дифрактограмме насыщенного аммиаком и исходного ИСГ наблюдаются лишь небольшие отличия, связанные с появлением рефлексов графита и хлорида аммония (рисунк 52 в). Кроме того, меньшая насыщаемость аммиаком может быть связана с меньшей растворимостью в нем образующегося комплекса. Скорее всего, аммиак не проникает на всю глубину графитовой частицы еще и потому, что продукты взаимодействия аммиака с хлоридом железа на периферии графитовой частицы «запирают» внутренние области и не позволяют аммиаку проходить внутрь. При проведении процесса насыщения не при комнатной температуре в запаянных стеклянных ампулах, а при нагреве в автоклаве возможно получится добиться большей насыщаемости ИСГ аммиаком и этиламином, однако проверка этого предположения находится за рамками настоящей работы.

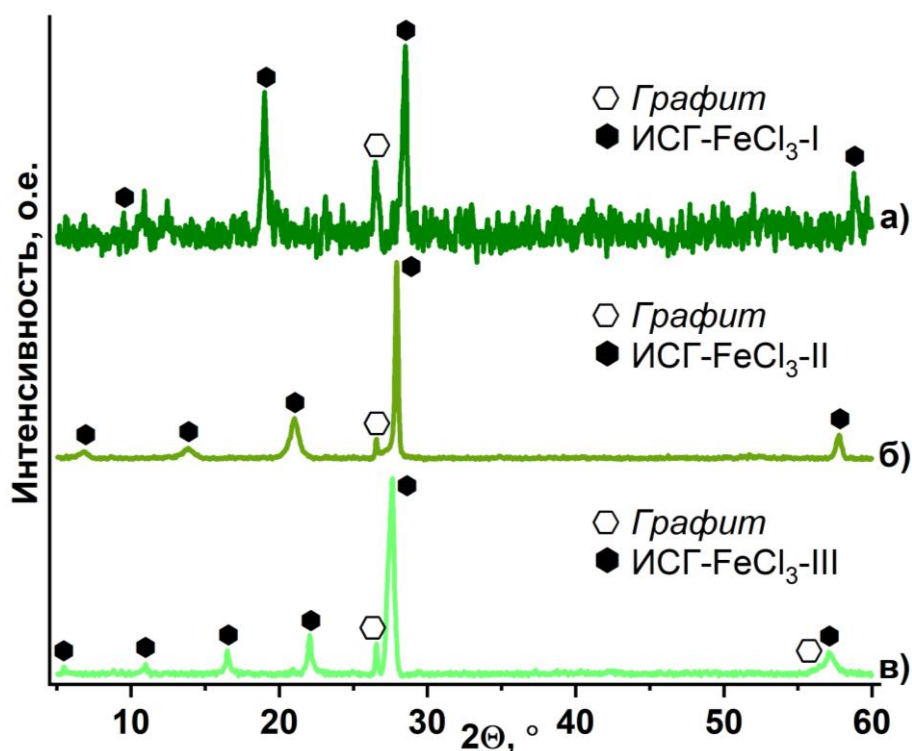


Рисунок 54 – Дифрактограммы насыщенных этиламином ИСГ-FeCl₃: а) – первой, б) – второй, в) – третьей ступеней

Этиламин в отличие от аммиака не способен внедряться в значительных количествах даже в ИСГ-FeCl₃ первой ступени, о чем свидетельствует относительно невысокий привес (1,5 молекулы на одну формульную единицу ИСГ) этиламина, а также наличие в образовавшемся после обработки аддукте фазы исходного ИСГ, детектируемое с помощью РФА (рисунки 54 а).

При обработке более высоких ступеней ИСГ-FeCl₃ этиламином (рисунки 54 б, в) структура исходного ИСГ сохраняется практически в неизменном виде, однако на дифрактограммах появляется фаза графита, что свидетельствует о частичном деинтеркалировании внедренного хлорида и, очевидно, связывание его в этиламиновый комплекс, находящийся в межкристаллитном пространстве графита.

Во многом отличная картина наблюдается при обработке ИСГ-FeCl₃ высоких ступеней метиламином (рисунок 55).

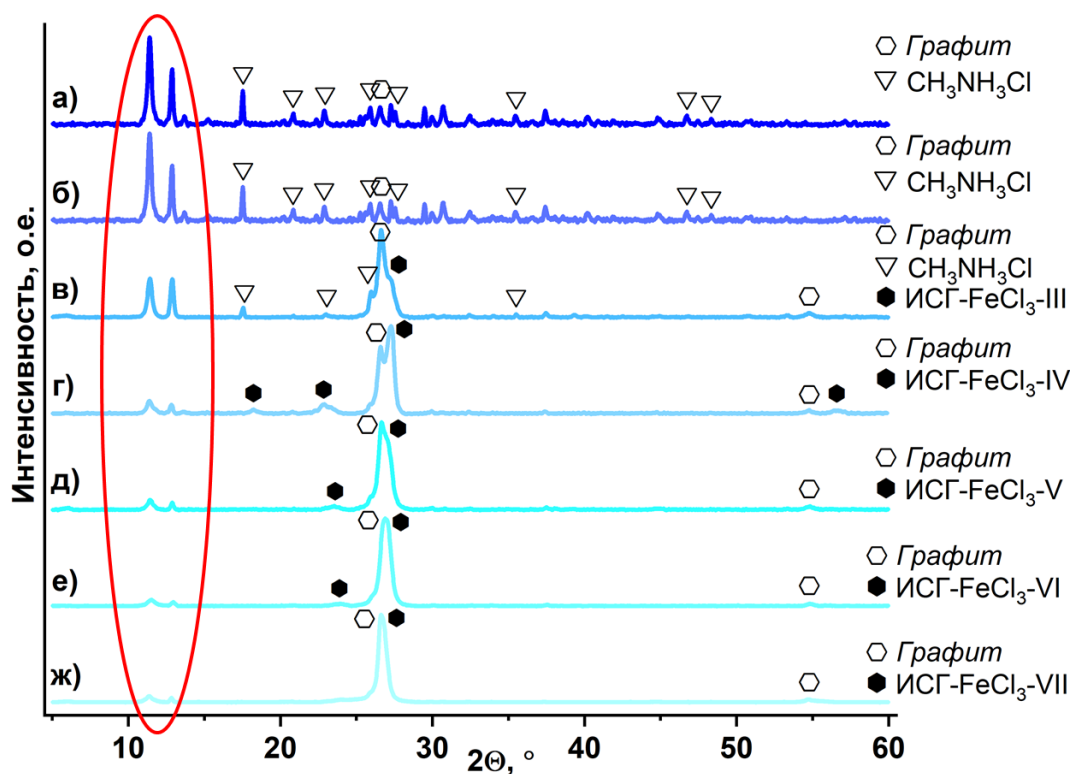


Рисунок 55 – Дифрактограммы насыщенных метиламином ИСГ-FeCl₃: а) – первой, б) – второй, в) – третьей, г) – четвертой, д) – пятой, е) – шестой, ж) – седьмой ступеней

Во-первых, следует отметить, что для всех ступеней ИСГ-FeCl₃ характерна высокая насыщаемость метиламином. Даже для соединения седьмой ступени привес оказывается равным 6,4 молекулам амина на одну формульную единицу

ИСГ. Во-вторых, кроме образования графита и продуктов восстановления хлорида железа (III) (хлорида метиламмония, который детектируется методом РФА и комплекса хлорида железа (II) с метиламином, который детектируется методом мессбауэровской спектроскопии) для всех обработанных ступеней ИСГ- FeCl_3 наблюдается появление рефлексов при углах 2Θ равных $11,43 \pm 0,05^\circ$ и $12,88 \pm 0,04^\circ$, которым соответствуют межплоскостные расстояния d_i равные $7,745 \pm 0,035 \text{ \AA}$ и $6,873 \pm 0,020 \text{ \AA}$. Появление аналогичных пар рефлексов в практически одном и том же месте наблюдается и при обработке ИСГ- FeCl_3 -I аммиаком ($12,40^\circ$ и $12,91^\circ$) и этиламином ($10,92^\circ$ и $12,50^\circ$). Однозначно определить фазу, к которой относятся данные рефлексy нам не удалось, поскольку в литературе отсутствуют сведения о кристаллической структуре комплексов хлорида железа (III) с аммиаком, метил- и этиламином, а также о структуре комплексов хлорида железа (II) с метил- и этиламином. Наши попытки получить эти данные самостоятельно, путем насыщения аммиаком и метиламином чистого безводного FeCl_3 по методике, аналогичной методике насыщения ИСГ, не увенчались успехом. На полученных дифрактограммах (рисунк 56) идентифицируются только фазы хлоридов аммония и метиламмония.

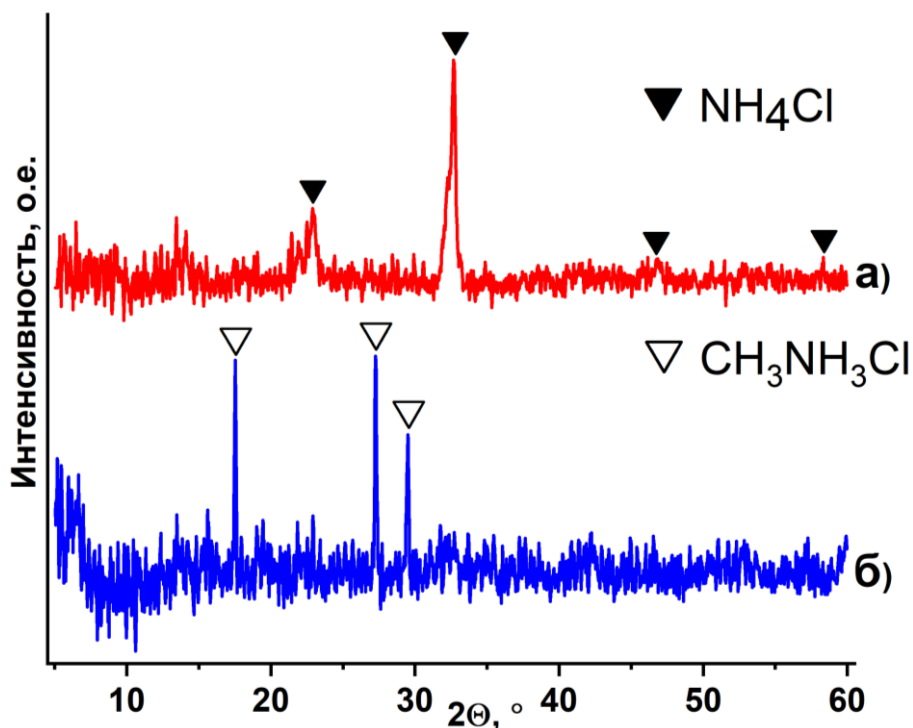


Рисунок 56 – Дифрактограммы FeCl_3 , обработанного: а) – аммиаком (брутто-состав $\text{FeCl}_3 \cdot 5,6\text{NH}_3$), б) – метиламином (брутто-состав $\text{FeCl}_3 \cdot 5,7\text{CH}_3\text{NH}_2$)

Отсутствие явно выраженных рефлексов, которые можно было бы отнести к какой-либо железосодержащей фазе (исходный FeCl_3 , FeCl_2 , их комплексы с аммиаком или метиламином), свидетельствует о том, что при непосредственном взаимодействии хлорида и амина образующийся комплекс имеет низкую кристалличность. Наличие большого количества рефлексов при обработке этими же веществами ИСГ- FeCl_3 -I может объясняться с одной стороны стабилизирующей ролью графитовой матрицы (вещества находятся в межкристаллитном пространстве), а с другой тем, что часть этих рефлексов (в особенности тех, что лежат в диапазоне 2Θ от $\approx 11^\circ$ до $\approx 13^\circ$) относится к ИСГ, в котором амин, связанный в комплекс с хлоридом железа, находится в межслоевом пространстве графита.

На основании совокупности полученных данных были сделаны следующие промежуточные выводы относительно процессов, протекающих при взаимодействии ИСГ- FeCl_3 с аммиаком и аминами:

1. Частичное деинтеркалирование внедренного хлорида железа (III). Об этом свидетельствует появление рефлексов, соответствующих фазе графита на дифрактограммах обработанных аминами ИСГ;

2. Взаимодействие FeCl_3 с амином, приводящее к восстановлению Fe^{+3} хлорида до Fe^{+2} , и связывание его в комплекс. Это подтверждается как данными рентгенофазового анализа, согласно которым, например, в образце ИСГ- FeCl_3 -I, насыщенного аммиаком, присутствуют фазы гексааминного комплекса хлорида железа (II) и хлорида аммония, являющегося побочным продуктом взаимодействия FeCl_3 с аммиаком, так и данными мессбауэровской спектроскопии, свидетельствующими о снижении доли железа в степени окисления +3 с 86% в исходном ИСГ до 60% в случае обработки ИСГ аммиаком, до 22% в случае обработки ИСГ метиламином, до 67% в случае обработки ИСГ этиламином;

3. Образование аммиачного или метиламинового комплекса с хлоридом железа в межслоевом пространстве графита. Об этом можно судить только по некоторым косвенным признакам. К ним можно отнести отсутствие на дифрактограммах обработанных ИСГ рефлексов, соответствующих исходному ИСГ- FeCl_3 1-ой ступени или ИСГ- FeCl_3 более высоких ступеней при низкой интенсивности пиков, соответствующих графиту, данные ПЭМ, согласно которым

в образцах ИСГ, обработанного метиламином, присутствуют участки с увеличенным межплоскостным расстоянием по сравнению с необработанным ИСГ, а также способность обработанных аминами ИСГ к эффективному терморасширению (об этом более подробно ниже).

Термическое поведение ИСГ, насыщенных аминами, существенно отличается от поведения исходного ИСГ-FeCl₃ (**рисунок 57**). Разложение ИСГ-FeCl₃ происходит при температуре около 365 °С, которая оказывается выше температуры разложения самого FeCl₃ (316 °С) [208] и объясняется стабилизирующей ролью графитовой матрицы. Разложение ИСГ-FeCl₃-Ам и ИСГ-FeCl₃-МА начинается при значительно более низких температурах 84 °С и 104 °С соответственно, что связано с существенно более низкой температурой разложения комплексов хлорида железа. При разложении ИСГ-FeCl₃-ЭА, помимо ступеньки потери массы, начинающейся при температуре 138 °С и соответствующей разложению этиламинового комплекса, присутствует также ступенька при 357 °С, соответствующая разложению самого ИСГ. Температуры разложения всех насыщенных аминами ИСГ значительно превышают температуры кипения самих аминов, что служит дополнительным доказательством их химической связи с хлоридом железа.

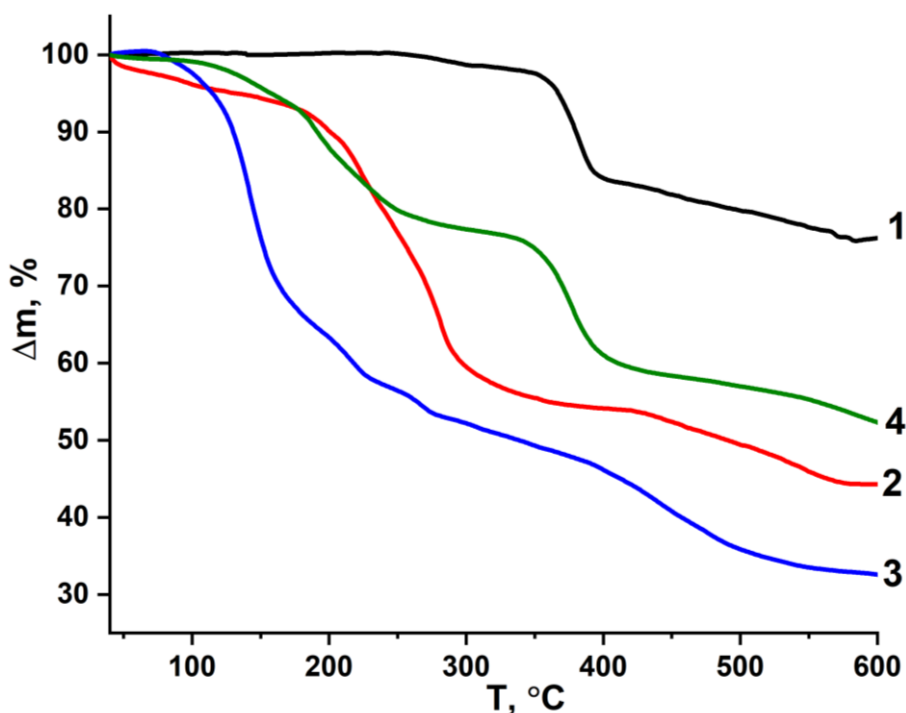


Рисунок 57 – ТГ-кривые разложения: 1) – исходного ИСГ-FeCl₃ и ИСГ, обработанных 2) – аммиаком, 3) – метиламином, 4) – этиламином

Заключительным этапом в рассматриваемой схеме получения железосодержащего ТРГ является проведение термической обработки полученных комплексов в режиме термоудара в инертной атмосфере при 900 °С, также для сравнения термоудару был подвергались и исходные ИСГ-FeCl₃ различных ступеней.

Для начала рассмотрим получение ТРГ из ИСГ-FeCl₃ первой ступени и аминных комплексов на ее основе.

В результате проведения термоудара во всех случаях был получен низкоплотный порошок терморасширенного графита, однако насыпная плотность ТРГ из ИСГ-FeCl₃-I оказалась более чем на порядок больше насыпной плотности ТРГ, полученных при расширении аминных комплексов ИСГ (70 г/л против 5 г/л). Это связано с тем, что (как это было показано при проведении ТГ-анализа) объем газов, выделяющихся при разложении аминных комплексов ИСГ, оказывается несравненно больше, чем при разложении самого ИСГ-FeCl₃, и, как следствие, диспергирующее давление, оказываемое ими на графитовую матрицу, создается значительно большее. Большее давление приводит к лучшему диспергированию графита и получению ТРГ с меньшей насыпной плотностью [209]. При этом расширению способствуют только те вещества, которые в момент термоудара находятся в межслоевом или межкристаллитном пространстве.

Фазовый состав образцов ТРГ исследовался методом РФА (**рисунок 58**), а для более детального изучения состава железосодержащей фазы была использована мессбауэровская спектроскопия (**рисунок 59**).

Во всех полученных образцах детектируются рефлексы графита, принадлежащие непосредственно к фазе самого ТРГ. При этом в образце, полученным при терморасширении немодифицированного ИСГ-FeCl₃-I (**рисунок 58 а**) справа от графитового пика находится «плечо», относимое к фазе недоразложившегося ИСГ более высоких ступеней, кроме того, на дифрактограмме присутствует еще один рефлекс при $2\Theta = 15,14 \pm 0,04^\circ$. По одному пику, разумеется, невозможно сделать однозначный вывод о том, фазе какого конкретно вещества он принадлежит, однако по совокупности полученных результатов и, исходя из литературных данных об образовании FeCl₂ при разложении ИСГ-FeCl₃ [210], было принято решение относить данный рефлекс в целом к фазе

невосстановленного хлорида железа FeCl_x . Согласно РФА (рисунк 58 б-г) металлсодержащая фаза образцов ТРГ, полученных при термообработке ИСГ, насыщенных аминами, представлена в основном α -железом, хотя в случае ТРГ, полученного при расширении этиламинового комплекса, детектируется еще и наличие частично восстановленного хлорида.

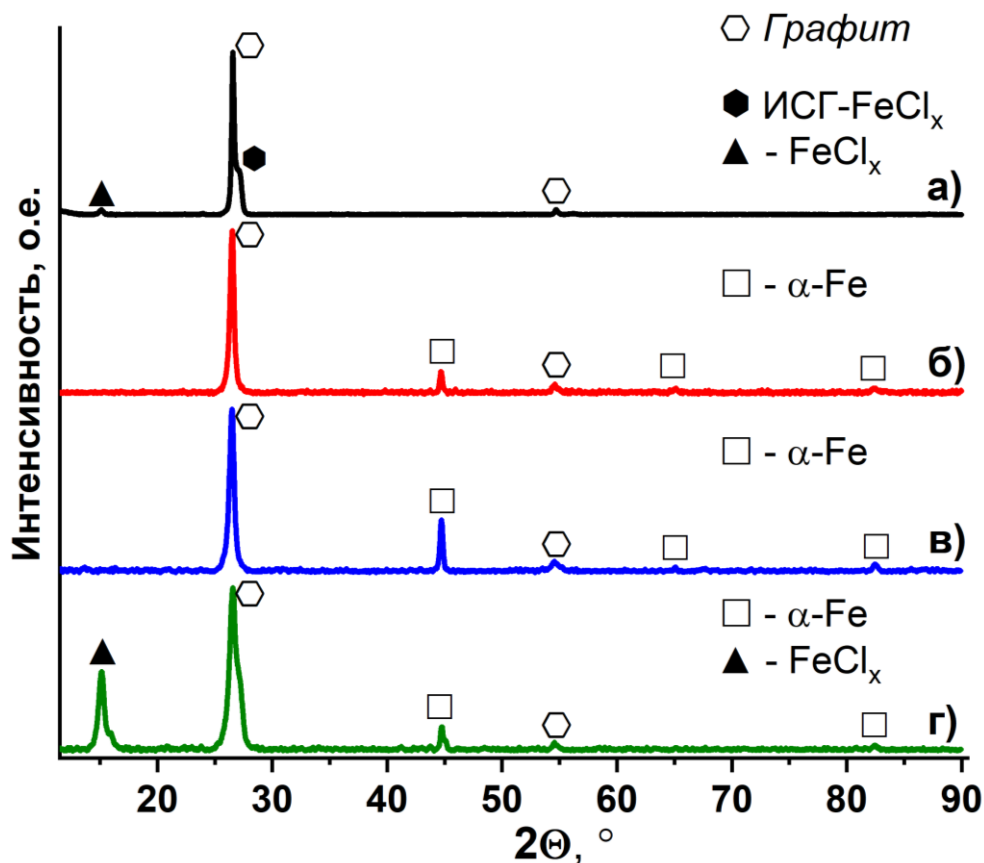


Рисунок 58 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных в ходе термической обработки: а) – ИСГ- FeCl_3 -I (ТРГ_{ИСГ-Fe}), б) – ИСГ- FeCl_3 -Ам (ТРГ_{ИСГ-Fe-Ам}), в) – ИСГ- FeCl_3 -МА (ТРГ_{ИСГ-Fe-МА}), г) – ИСГ- FeCl_3 -ЭА (ТРГ_{ИСГ-Fe-ЭА})

Секстет, синглет и три дублета в мессбауэровском спектре ТРГ_{ИСГ-Fe}, полученного при терморасширении ИСГ- FeCl_3 I ступени указывают на присутствие небольшого количества α -Fe, Fe^{3+} и Fe^{2+} в составе частично неразложившегося ИСГ, а также Fe^{2+} , находящегося в виде FeCl_2 , несвязанного с графитовой матрицей (рисунк 59 а, таблица 17).

В то же время, железосодержащая фаза ТРГ_{ИСГ-Fe-Ам}, полученного из ИСГ, обработанного NH_3 (рисунк 59 б), представлена преимущественно α -Fe (78 %), что свидетельствует о восстановлении железосодержащей фазы аммиаком, выделяющимся при разложении комплекса. Кроме того, в данном образце

присутствует небольшое количество карбида железа Fe_3C и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в составе недовосстановленных хлоридов.

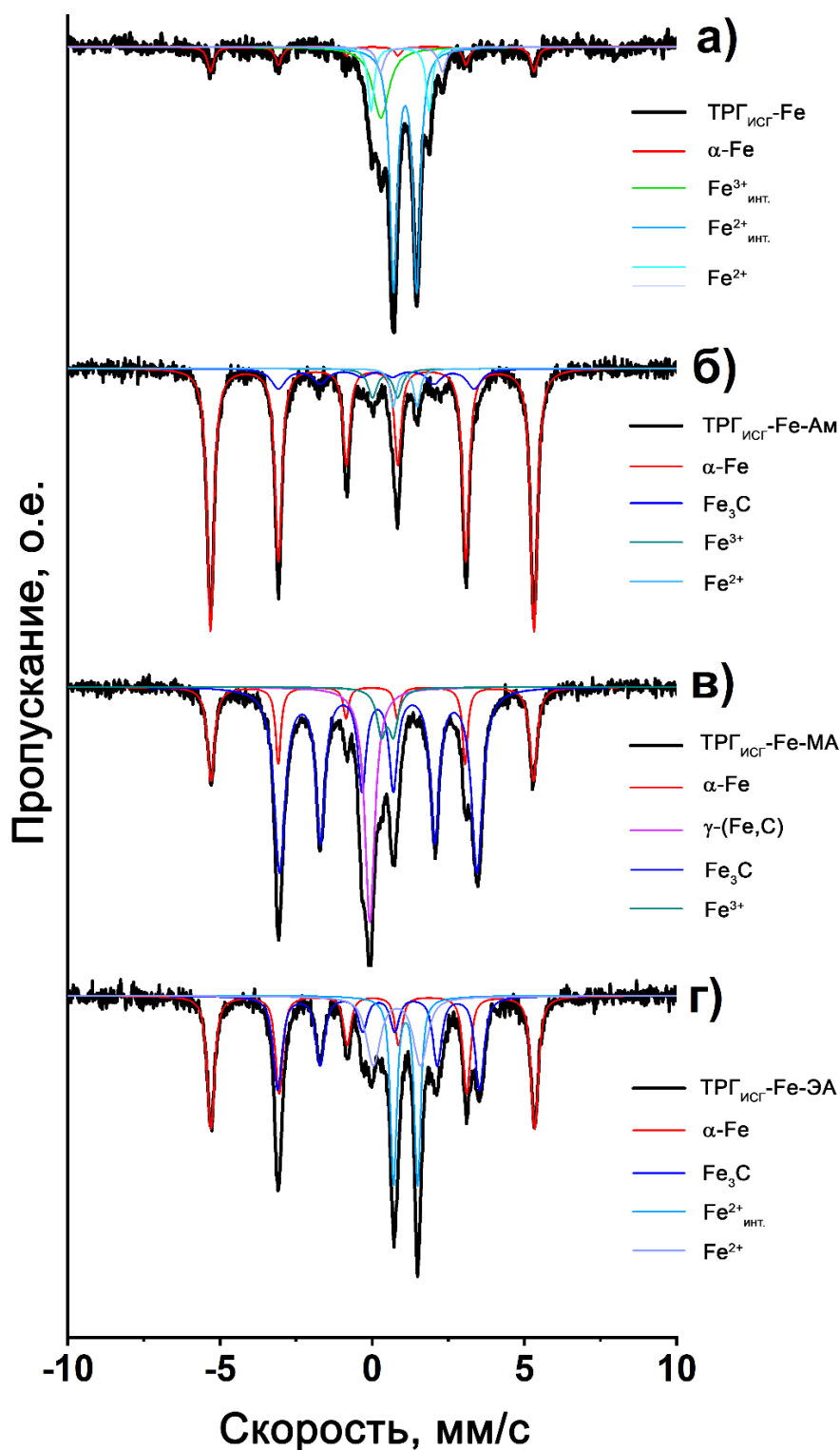


Рисунок 59 – Мессбауэровские спектры ТРГ, полученных из ИСГ- FeCl_3 первой ступени и ИСГ, насыщенных аммиаком и аминами: а) – $\text{TRG}_{\text{ИСГ}}\text{-Fe}$, б) – $\text{TRG}_{\text{ИСГ}}\text{-Fe-Ам}$, в) – $\text{TRG}_{\text{ИСГ}}\text{-Fe-МА}$, г) – $\text{TRG}_{\text{ИСГ}}\text{-Fe-ЭА}$

Согласно мессбауэровской спектроскопии, железосодержащая фаза $\text{TRG}_{\text{ИСГ}}\text{-Fe-МА}$ на основе ИСГ, обработанного CH_3NH_2 (рисунок 59 в),

представлена смесью α -Fe (19 %), γ -(Fe,C) (17 %) и Fe₃C (56 %). Вероятно, образование сплава и карбида объясняется наличием углеводородной группы в составе метиламина, при разложении которой образуется углерод, реагирующий с железом. ТРГ_{ИСГ-Fe-ЭА} на основе ИСГ, обработанного C₂H₅NH₂ (рисунок 59 г), содержит Fe₃C (29 %) и α -Fe (35 %), однако в мессбауэровском спектре наблюдаются интенсивные дублеты, связанные с Fe²⁺ в составе остаточного невосстановленного хлорида железа. Как и в случае с образцами, полученными из смесей ОГ/Fe(NO₃)₃/меламин рефлекс, относящийся к карбидной фазе, не проявляются на дифрактограммах, что, вероятно, связано с низкой кристалличностью этих веществ, полученных при данных условиях.

Таблица 17.

Параметры мессбауэровских спектров (комнатная температура) ТРГ, полученных из ИСГ-FeCl₃ и ИСГ, насыщенных аммиаком, метил- и этиламино.

Образец	IS, мм/с	QS, мм/с	H, кЭ	S, %	Фаза
ТРГ _{ИСГ-Fe}	0,00	0,00	330	10	α -Fe (секстет)
	0,28	0,07	—	18	Fe ³⁺ (синглет)
	0,91	1,91	—	12	Fe ²⁺ (дублет)
	1,08	0,76	—	54	Fe ²⁺ (дублет)
	1,28	2,04	—	6	Fe ²⁺ (дублет)
ТРГ _{ИСГ-Fe-Ам}	0,00	0,00	330	78	α -Fe (секстет)
	0,15	-0,02	200	12	Fe ₃ C (секстет)
	0,42	0,83	—	5	Fe ³⁺ (дублет)
	1,08	0,78	—	5	Fe ²⁺ (дублет)
ТРГ _{ИСГ-Fe-МА}	-0,01	0,02	330	19	α -Fe (секстет)
	0,19	0,02	202	56	Fe ₃ C (секстет)
	-0,02	0,00	—	17	γ -(Fe,C) (синглет)
	0,24	0,84	—	8	Fe ³⁺ (дублет)
ТРГ _{ИСГ-Fe-ЭА}	0,01	0,00	330	35	α -Fe (секстет)
	0,21	0,00	206	29	Fe ₃ C (секстет)
	0,81	1,55	—	16	Fe ²⁺ (дублет)
	1,09	0,79	—	20	Fe ²⁺ (дублет)

Определив таким образом, влияние восстановителя на качественный состав железосодержащей фазы, рассмотрим с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния его вклад в формирование структуры углеродной матрицы ТРГ. Рамановские спектры всех образцов (рисунок 60) содержат интенсивный G-пик, соответствующий упорядоченной углеродной фазе графита, и менее интенсивный

D-пик, свидетельствующий о наличии более дефектного углерода с меньшим размером кристаллитов. Увеличение интенсивности пика D, а также появление пиков D* и D'', относящихся к аморфному углероду, в рамановских спектрах ТРГ_{ИСГ}-Fe-МА (рисунок 60 б) и ТРГ_{ИСГ}-Fe-ЭА (рисунок 60 в) указывает на наличие неупорядоченных углеродных структур с кислородными группами [211,212]. Аморфный углерод может образовываться в ходе термического разложения алкиламинов при высокой температуре в инертной атмосфере.

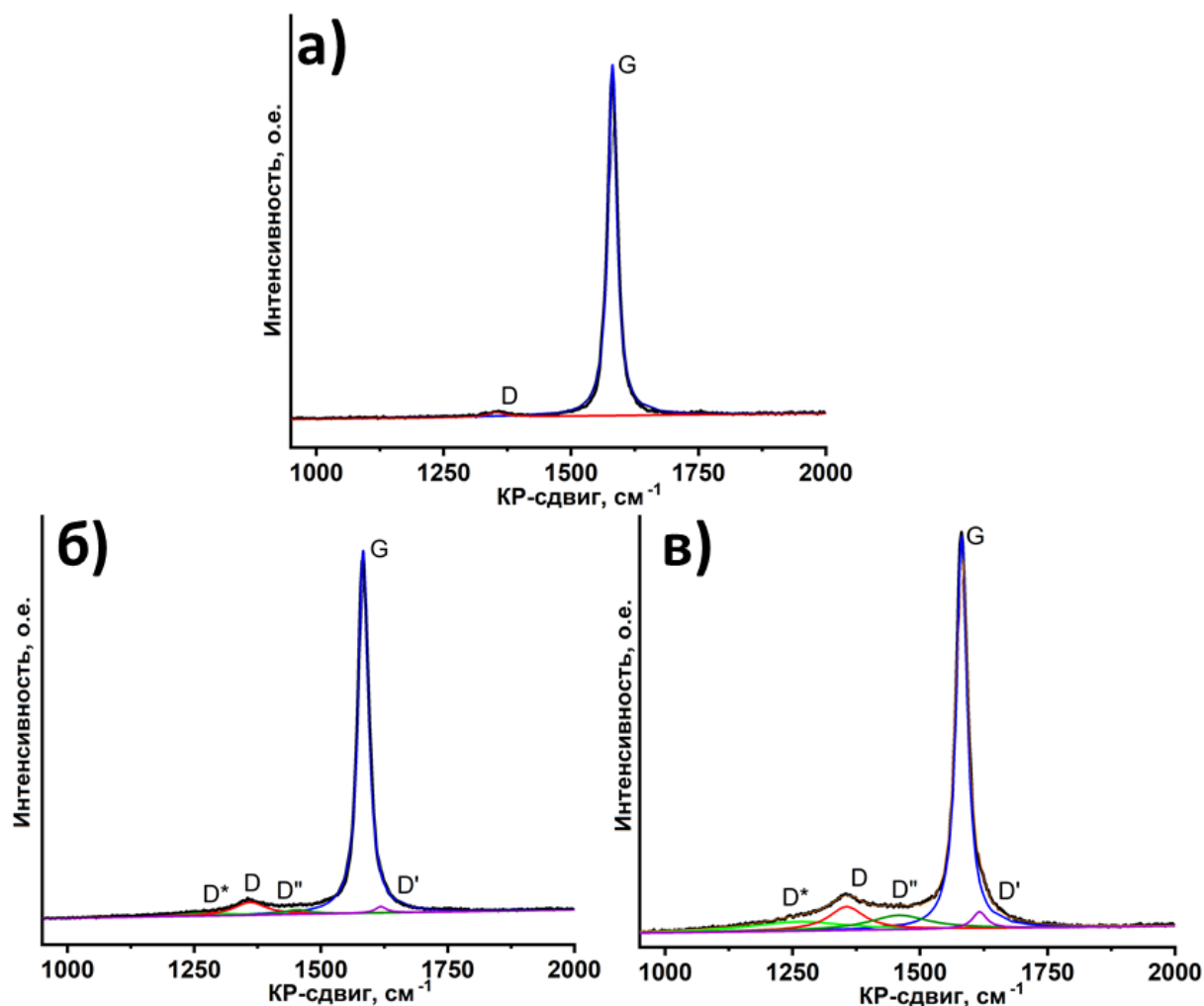


Рисунок 60 – Рамановские спектры ТРГ образцов ТРГ: а) – ТРГ_{ИСГ}-Fe-Ам, б) – ТРГ_{ИСГ}-Fe-МА, в) – ТРГ_{ИСГ}-Fe-ЭА

Характер распределения, форма и размеры частиц железосодержащей фазы на поверхности ТРГ, полученного при расширении комплексов ИСГ, обработанных аммиаком и метиламином, демонстрируют значительную однородность (рисунок 61 б, в). Преимущественно они представляют собой отдельные частицы сферической формы размером до 1 мкм, причем в отличие от композитов ТРГ с металлами, полученных при терморасширении модифицированного окисленного

графита, в данном случае практически не наблюдается образования агломератов с размерами более 1 мкм.

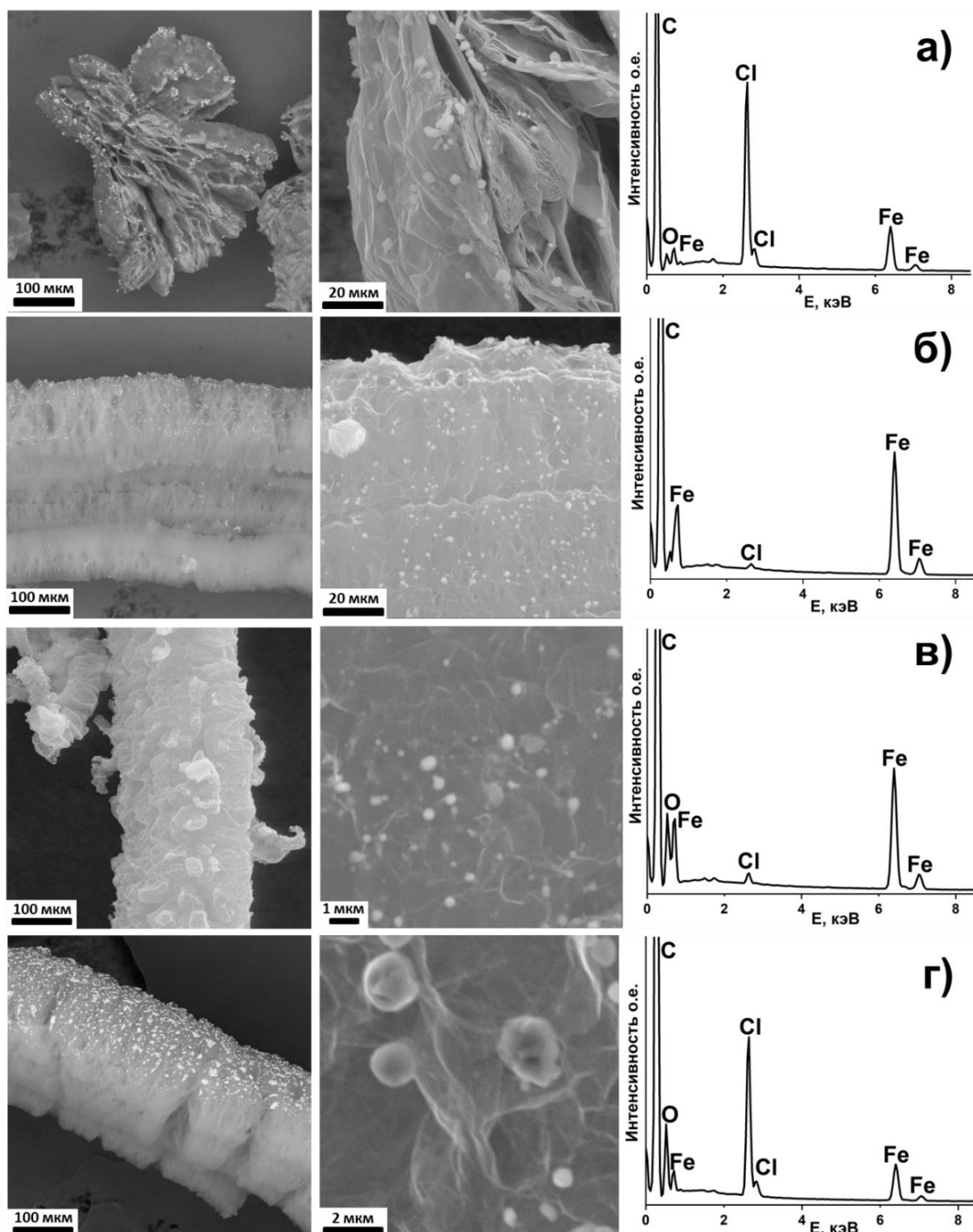


Рисунок 61 – Изображения СЭМ и EDX-спектры поверхности частиц ТРГ, полученных из ИСГ- FeCl_3 первой ступени и ИСГ, насыщенных аммиаком и аминами: а) – ТРГ_{исг-Fe}, б) – ТРГ_{исг-Fe-Ам}, в) – ТРГ_{исг-Fe-МА}, г) – ТРГ_{исг-Fe-ЭА}

Образцы ТРГ_{исг-Fe} (рисунок 61 а) и ТРГ_{исг-Fe-ЭА} (рисунок 61 г) отличаются тем, что в EDX-спектрах их поверхности обнаруживаются довольно

интенсивные пики, относящиеся к элементу хлору, что дополнительно свидетельствует об отсутствии в этих случаях полного восстановления хлорида железа до чистого металла.

Для образца ТРГ_{ИСГ}-Fe-Ам, железосодержащая фаза которого в наибольшей степени представлена α -железом, было дополнительно проведено исследование поверхности методом ПЭМ с целью определения наличия в нем частиц нанометровых размеров (**рисунок 62**).

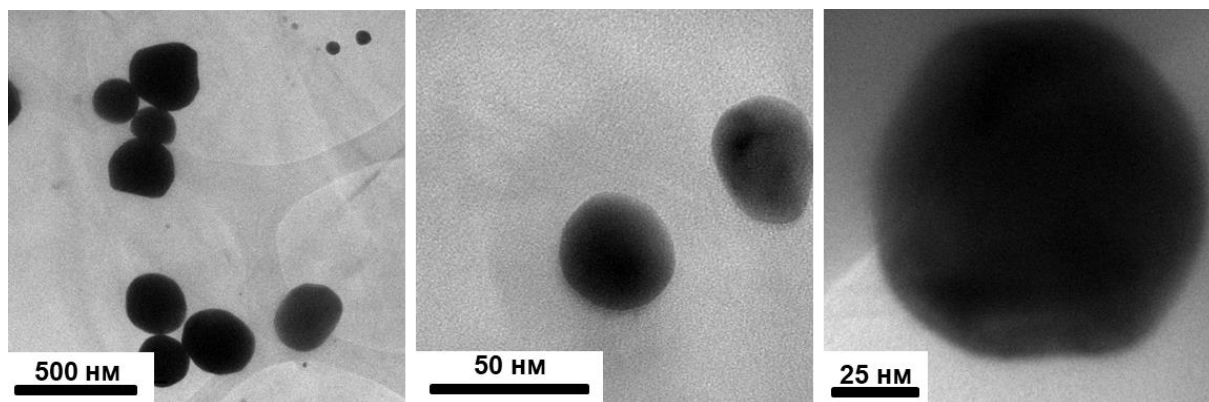


Рисунок 62 – Изображение ПЭМ поверхности частицы ТРГ_{ИСГ}-Fe-Ам при различном увеличении

На полученных ПЭМ-изображениях видно, что на поверхности графита присутствуют наночастицы железа с размерами от 30-40 нм и больше.

Кроме аддуктов, полученных при насыщении аммиаком и алкиламинами ИСГ-FeCl₃ I ступени, терморасширению были подвергнуты и обработанные ИСГ более высоких ступеней. Так, на **рисунке 63 б-д** приведены дифрактограммы ТРГ, полученных из ИСГ II-V ступеней, обработанных аммиаком, в сравнении с дифрактограммой образца ТРГ_{ИСГ}-Fe-Ам (**рисунок 63 а**).

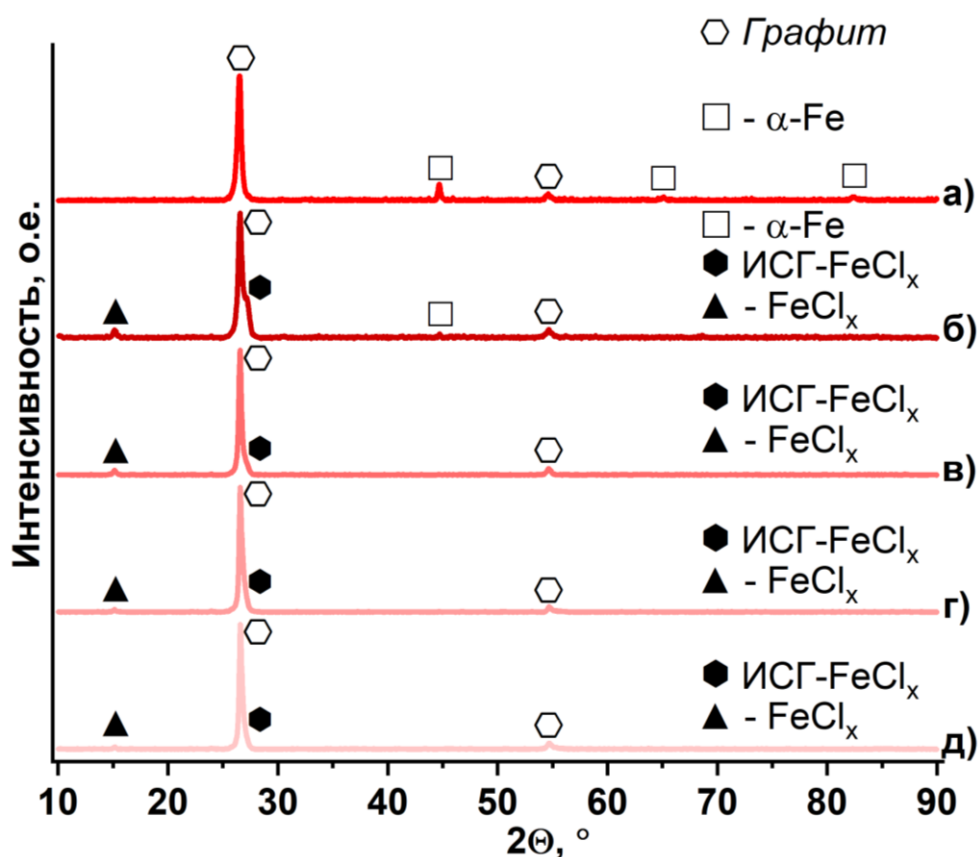


Рисунок 63 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных при терморасширении аммиачных комплексов ИСГ-FeCl₃: а) – I, б) – II, в) – III, г) – IV, д) – V ступеней

Несмотря на то, что все ТРГ обладают способностью притягиваться к сильному постоянному магниту, свидетельствующей о наличии в них восстановленной железосодержащей фазы, только в образцах, полученных из I и II ступеней, на дифрактограммах детектируется фаза α -железа. Это связано, во-первых, с уменьшением общего количества железосодержащей фазы при переходе от I ступени к V, а во-вторых, с уменьшением количества аммиака, связанного в комплекс и являющегося непосредственно восстановителем для FeCl₃. Наличие невосстановленного хлорида, не связанного с графитовой матрицей, и хлорида, находящегося в межслоевом пространстве графита, также подтверждается методом РФА для образцов ТРГ, полученных из ИСГ-FeCl₃ II-V ступеней, обработанных аммиаком (о наличии фазы недоразложившегося ИСГ свидетельствует явная асимметрия главного 002 пика графита).

При терморасширении ИСГ-FeCl₃, обработанных этиламином, наблюдается во многом аналогичная картина (**рисунок 64**) с той лишь разницей, что полного восстановления хлорида не наблюдается даже для образца, полученного из соединения I ступени, что объясняется не столько недостаточным для этого

количеством этиламина, а в первую очередь наличием интеркалированного хлорида внутри графитовых частиц, не связанного в комплекс.

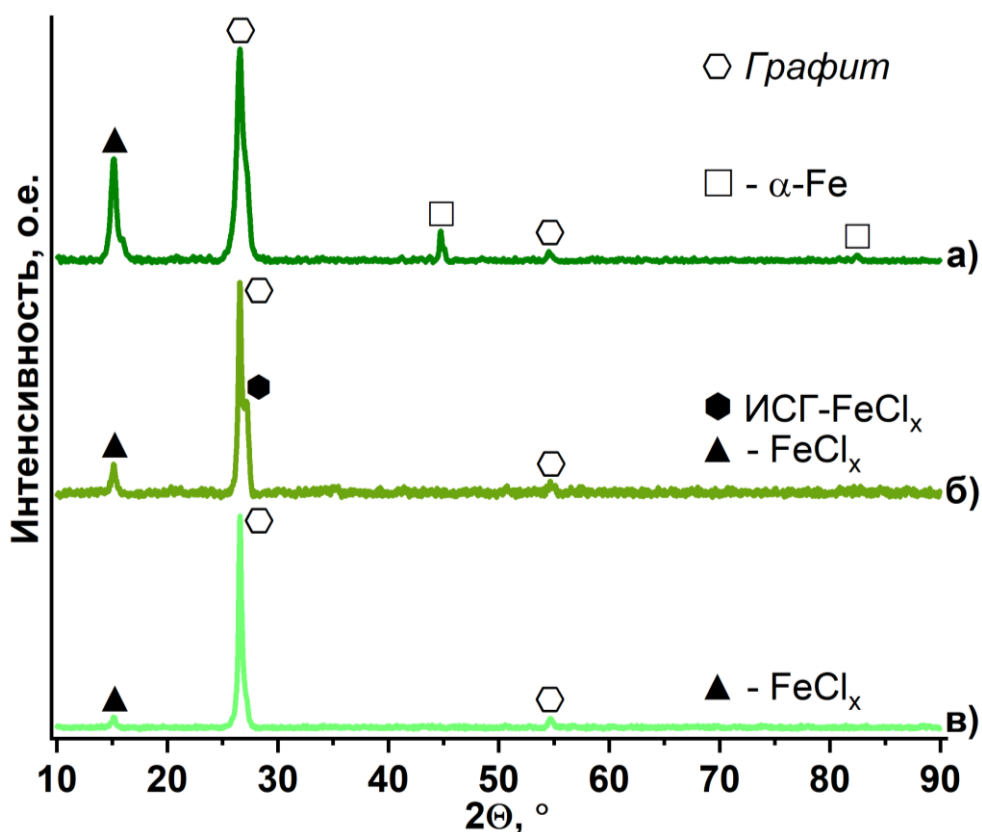


Рисунок 64 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных при терморасширении этиламиновых комплексов ИСГ-FeCl₃: а) – первой, б) – второй, в) – третьей ступеней

Из-за высокой насыщаемости ИСГ-FeCl₃ метиламином в ТРГ, полученных на их основе, во всех случаях обнаруживается фаза металлического железа (**рисунок 65**). Однако в ТРГ, полученных из ИСГ с номером ступени IV и больше, также детектируется также фаза невосстановленного хлорида.

Возможность проведения процесса терморасширения при более низкой температуре, приводящего при этом к образованию восстановленной металлической фазы, также была исследована на примере ИСГ-FeCl₃ I ступени, обработанного NH₃. На **рисунке 66** приведены дифрактограммы ТРГ, полученных при ИСГ-FeCl₃-Ам при различных температурах.

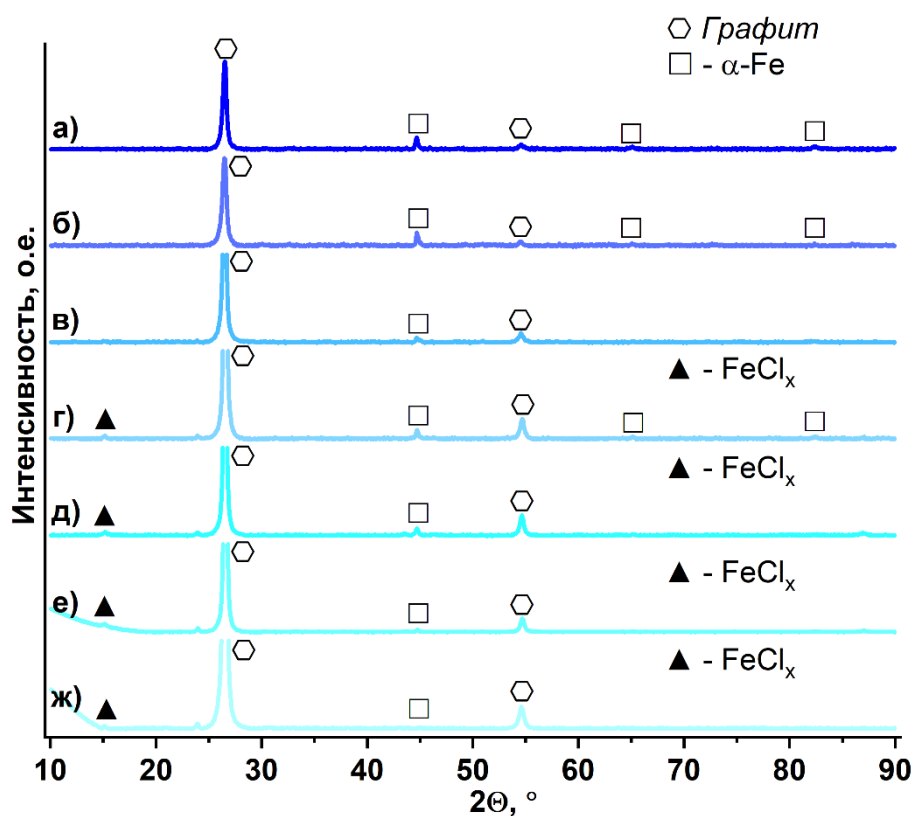


Рисунок 65 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных при терморасширении метиламиновых комплексов ИСГ- FeCl_3 : а) – первой, б) – второй, в) – третьей, г) – четвертой, д) – пятой, е) – шестой, ж) – седьмой ступеней

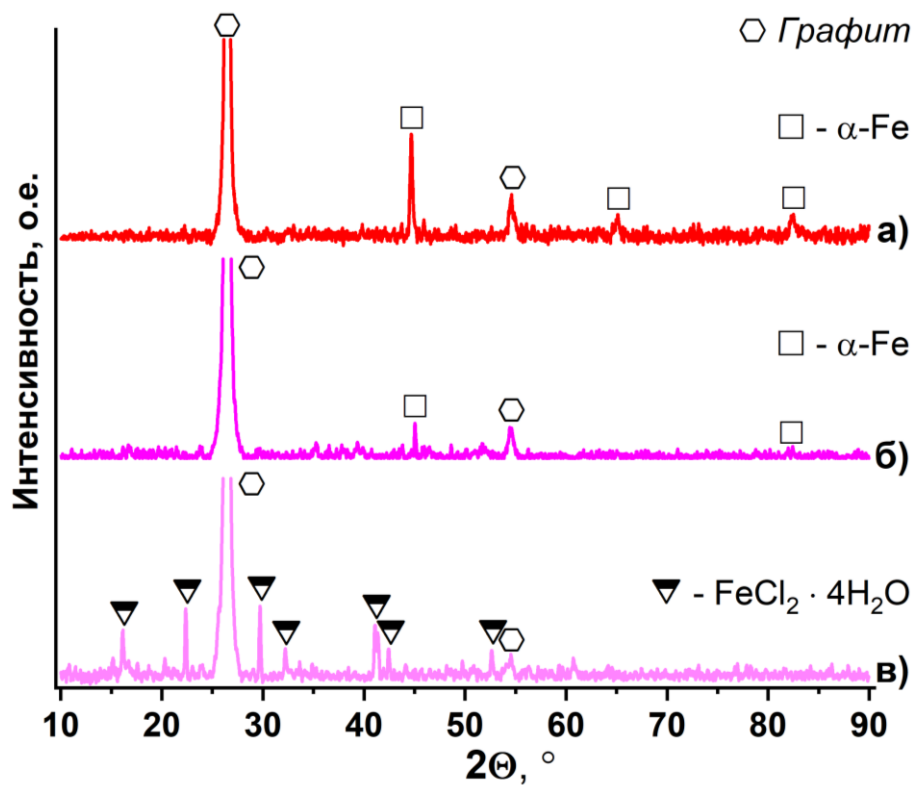


Рисунок 66 – Дифрактограммы образцов ТРГ, полученных при терморасширении ИСГ- FeCl_3 -Ам при: а) – 900 °C, б) – 800 °C, в) – 700 °C

При проведении терморасширения при 800 °С металлсодержащая фаза ТРГ по данным РФА (**рисунок 66 б**) все еще представлена только восстановленным α -железом, хотя уменьшение интенсивности пиков, относящихся к его фазе по сравнению с ТРГ, полученным при 900 °С (**рисунок 66 а**), может свидетельствовать о неполном протекании процесса восстановления. В образце ТРГ, полученном при 700 °С (**рисунок 66 в**), железосодержащая фаза представлена невосстановленным продуктом разложения интеркалированного $\text{FeCl}_3 - \text{FeCl}_2$. Образование его гидрата происходит не в ходе терморасширения, а за счет взаимодействия хлорида с влагой воздуха при хранении образца ТРГ. Таким образом, уменьшение температуры терморасширения отрицательно сказывается на восстанавливаемости железа.

Обобщенные результаты по терморасширению ИСГ- FeCl_3 , обработанных аммиаком и аминами, приведены в **таблице 18**.

Таблица 18.

Макрохарактеристики ТРГ, полученных из аминных комплексов ИСГ- FeCl_3 .

Номер ступени ИСГ- FeCl_3	Восстановитель	Температура терморасширения, °С	Насыпная плотность ТРГ, г/л	Преимущественный состав железосодержащей фазы (по РФА)
I	NH_3	700	7-8	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		800	6-7	$\alpha\text{-Fe}$
	CH_3NH_2 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ —	900	4-5	* $\alpha\text{-Fe}$
			3-4	* Fe_3C , $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-(Fe,C)}$
			5-6	* FeCl_x , $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C
			60-80	* FeCl_x
II	NH_3	900	8-9	$\alpha\text{-Fe}$, FeCl_x
	CH_3NH_2		3-4	$\alpha\text{-Fe}$
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$		9-10	FeCl_x
III	NH_3	900	10-11	FeCl_x
	CH_3NH_2		4-5	$\alpha\text{-Fe}$
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$		15-17	FeCl_x
IV	NH_3	900	35-40	FeCl_x
	CH_3NH_2		4-5	$\alpha\text{-Fe}$, FeCl_x
V	NH_3	900	40-45	FeCl_x
	CH_3NH_2		4-5	$\alpha\text{-Fe}$, FeCl_x
VI	CH_3NH_2	900	4-6	$\alpha\text{-Fe}$, FeCl_x
VII	CH_3NH_2	900	4-6	$\alpha\text{-Fe}$, FeCl_x

* – состав уточнен с помощью мессбауэровской спектроскопии

Таким образом, в ходе экспериментов по терморасширению ИСГ-FeCl₃ и аддуктов, полученных в ходе обработки интеркалированных соединений аммиаком, метил- и этиламиноом было установлено, что:

1. Насыщение ИСГ аминами даже в относительно небольших количествах способствует уменьшению насыпной плотности получаемого ТРГ за счет создания большего диспергирующего давления, выделяющихся в ходе разложения аминных комплексов газов;
2. Для как можно более полного восстановления металла должны соблюдаться два ключевых условия: хлорид железа интеркалированного соединения должен быть связан с восстановителем в аминный комплекс, процесс терморасширения должен проводиться при температуре не ниже 900 °С;
3. Наличие углеводородной группы у метил- и этиламина способствует образованию в ходе термоудара аморфного углерода, который с одной стороны реагирует с восстановленным железом с образованием Fe₃C и γ-(Fe,C), а с другой осаждается на чешуйках расширенного графита, изменяя его поверхностные свойства.

3.2.2. ТРГ, содержащий металлические Co, Ni, и твердые растворы Fe/Co, Fe/Ni, полученный из ИСГ-MCl₂ и ИСГ-FeCl₃-MCl₂ (M = Co, Ni), обработанных жидким NH₃ и метиламиноом

Для получения композитов термически расширенного графита с другими металлами триады железа (кобальтом и никелем) при терморасширении насыщенных аминами комплексов были синтезированы ИСГ-CoCl₂ и ИСГ-NiCl₂, а также тройные ИСГ на основе FeCl₃: ИСГ-FeCl₃-CoCl₂, ИСГ-FeCl₃-NiCl₂, ИСГ-FeCl₃-CoCl₂-NiCl₂. Данные по составу ИСГ приведены в **таблице 19**.

Таблица 19.

Данные по составу ИСГ-MCl₂ и ИСГ-FeCl₃-MCl₂ (M = Co, Ni).

Синтезированное ИСГ	Брутто-формула	d _i , Å
ИСГ-CoCl ₂	C _{8,8±0,2} CoCl _{2,1}	9,46±0,01
ИСГ-NiCl ₂	C _{13,8±0,2} NiCl _{2,1}	9,50±0,02
ИСГ-FeCl ₃ -CoCl ₂	C _{5,5} (FeCl ₃) _{0,41} (CoCl ₂) _{0,59}	9,40±0,02
ИСГ-FeCl ₃ -NiCl ₂	C _{6,4} (FeCl ₃) _{0,47} (NiCl ₂) _{0,53}	9,40±0,01
ИСГ-FeCl ₃ -CoCl ₂ -NiCl ₂	C _{5,9} (FeCl ₃) _{0,46} (CoCl ₂) _{0,28} (NiCl ₂) _{0,26}	9,44±0,01

Брутто-формулы синтезированных ИСГ определены на основании массовых привесов хлоридов по отношению к исходно взятому графиту, а соотношения между внедренными хлоридами в тройных ИСГ установлены на основании результатов количественного определения содержания ионов M^{n+} в промывочном растворе с помощью метода ИСП-АЭС и расчета, приведенного в пункте 8 главы 3. Толщина заполненного интеркалатом слоя (d_i) полученных соединений определялась на основании результатов проведения РФА (рисунок 67, рисунок 68).

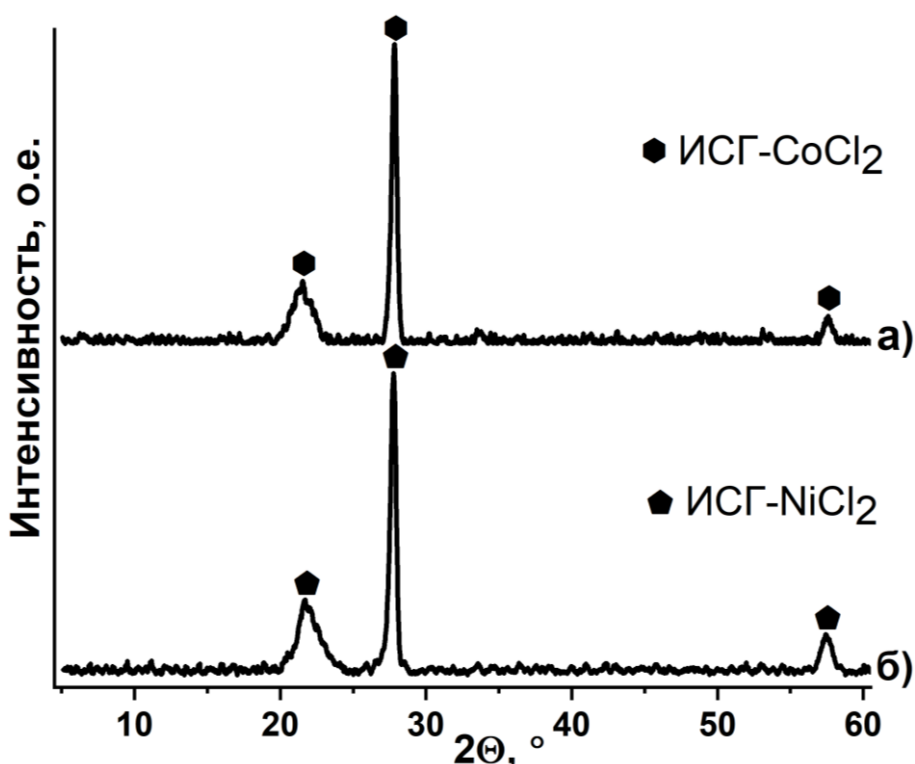


Рисунок 67 – Дифрактограммы ИСГ с: а) – CoCl_2 , б) – NiCl_2

Отсутствие рефлексов, относящихся к исходным соединениям (графиту и хлоридам), свидетельствует о том, что весь $M\text{Cl}_2$ находится в составе ИСГ. При этом пики ИСГ уширены, что может говорить о некоторой неупорядоченности межслоевых пакетов интеркалата и об образовании ИСГ смешанных ступеней. Составы ИСГ с CoCl_2 и NiCl_2 описываются формулой $\text{C}_{5,5n}\text{MCl}_{2,1}$ (n – номер ступени) [213], однако на основании привесов было определено, что брутто-формулы полученных ИСГ имеют вид $\text{C}_{8,8}\text{CoCl}_{2,1}$ и $\text{C}_{13,8}\text{NiCl}_{2,1}$. Брутто-количество атомов углерода, приходящихся на одну молекулу CoCl_2 равняется 8,8 и находится приблизительно в середине диапазона от 5,5 (соответствующего соединению первой ступени) и 11,0 (соответствующего соединению второй ступени).

Аналогичная ситуация и с NiCl_2 , только значение 13,8 находится в диапазоне от 11,0 до 16,5. Таким образом, можно считать, что в случае ИСГ- CoCl_2 было получено соединение смешанной первой/второй ступени, а в случае ИСГ- NiCl_2 – смешанной второй/третьей.

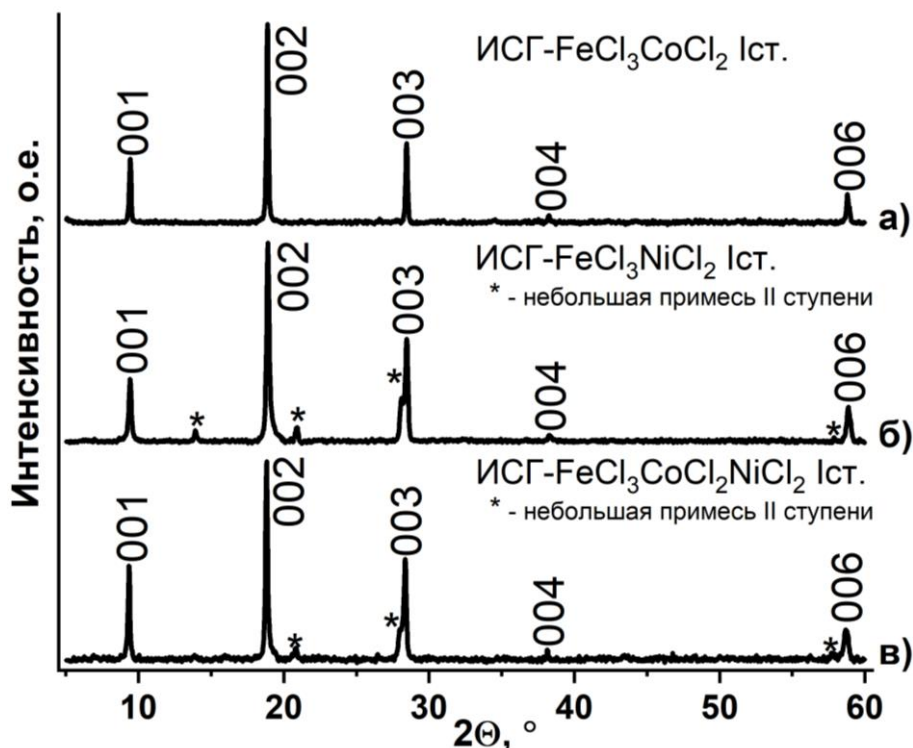


Рисунок 68 – Дифрактограммы: а) – ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$, б) – ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$, в) – ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2\text{-NiCl}_2$

В случае получения тройных ИСГ на основе FeCl_3 во всех случаях образуются соединения с максимальной степенью заполнения, однако для ИСГ, содержащих NiCl_2 , наблюдается наличие слабых рефлексов, соответствующих более высокой второй ступени, что связано с меньшей «внедряемостью» этого хлорида из-за его очень низкой летучести.

Исследование ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$ и ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$ методом мессбауэровской спектроскопии показало (**рисунок 69**), что, в отличие от ИСГ- FeCl_3 , железо в хлориде в тройных ИСГ находится в двухвалентном состоянии. Это связано с перераспределением электронной плотности в присутствии MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) между графитовой матрицей и FeCl_3 , что приводит к его восстановлению до FeCl_2 .

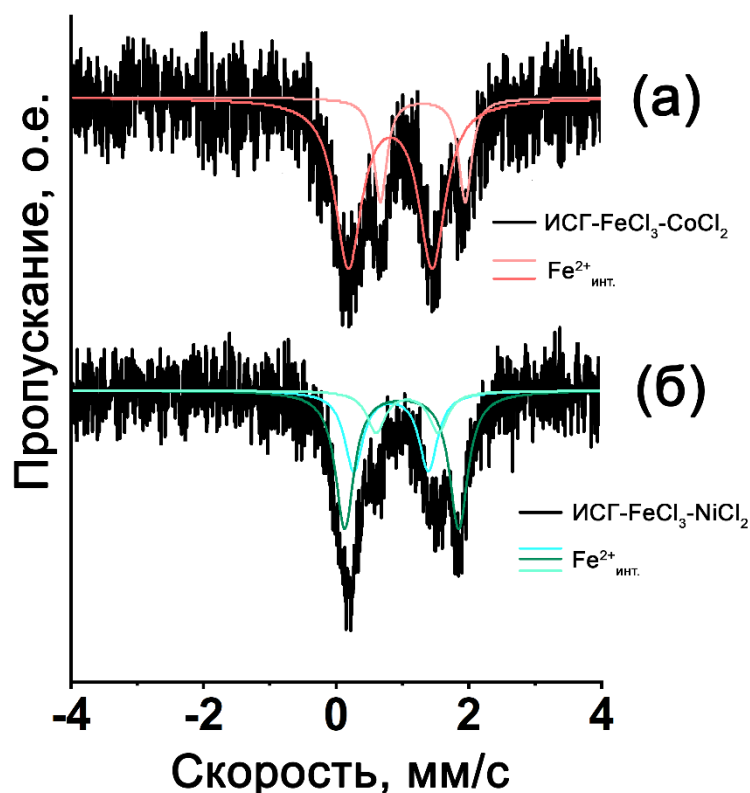


Рисунок 69 – Мессбауэровские спектры: а) – ИСГ-FeCl₃-CoCl₂, б) – ИСГ-FeCl₃-NiCl₂

По методике аналогичной обработке ИСГ-FeCl₃ было произведено насыщение ИСГ-MCl₂ и ИСГ-FeCl₃-MCl₂ (М = Co, Ni) аммиаком и метиламином. Данные по количественному насыщению ИСГ приведены в **таблице 20**.

Таблица 20.

Насыщаемость ИСГ-MCl₂ и ИСГ-FeCl₃-MCl₂ аммиаком и метиламином.

ИСГ	Насыщаемость (в молекулах RNH ₂ на одну формульную единицу ИСГ)	
	NH ₃	CH ₃ NH ₂
ИСГ-CoCl ₂	4,3	8,3
ИСГ-NiCl ₂	1,1	4,1
ИСГ-FeCl ₃ -CoCl ₂	7,0	8,0
ИСГ-FeCl ₃ -NiCl ₂	6,1	7,6
ИСГ-FeCl ₃ -CoCl ₂ -NiCl ₂	6,5	7,7

Как и в случае с обработкой ИСГ-FeCl₃ насыщение метиламином во всех случаях происходит в большей степени. Насыщаемость в ряду FeCl₃-CoCl₂-NiCl₂ также уменьшается для обоих реагентов, что связано, во-первых, с увеличением номера ступени ИСГ (чистая первая у ИСГ с FeCl₃, первая/вторая у ИСГ CoCl₂,

вторая/третья у ИСГ NiCl_2), а во-вторых, по-видимому, с уменьшением растворимости образующихся комплексов в аммиаке и метиламине.

Изменения фазового состава ИСГ- MCl_2 после обработки аммиаком и метиламином фиксировали с помощью РФА (рисунок 70, рисунок 71).

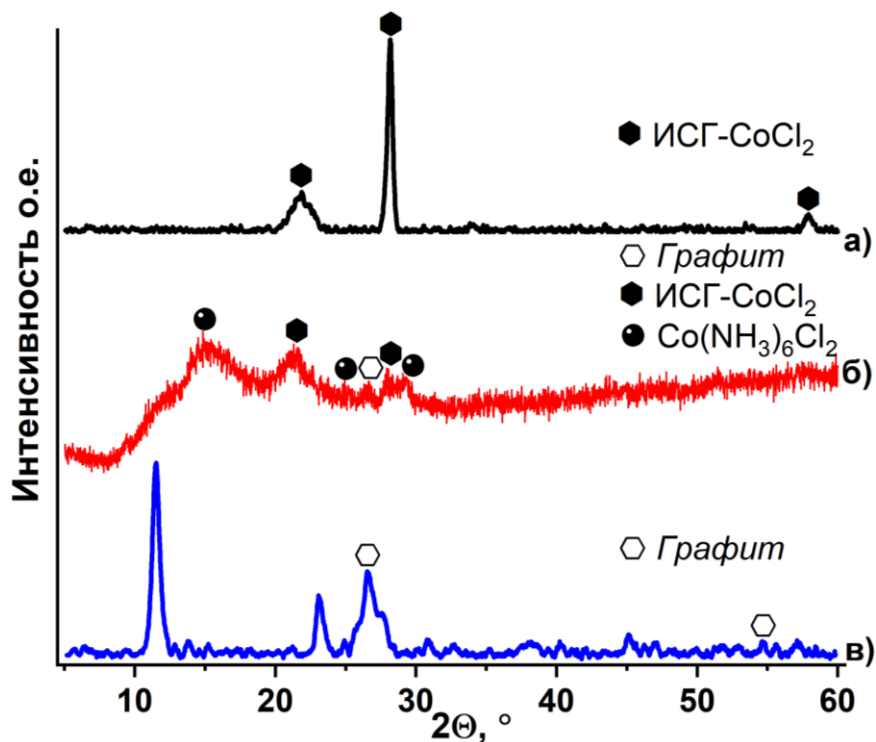


Рисунок 70 – Дифрактограммы ИСГ- CoCl_2 : а) – исходного, б) – после обработки аммиаком, в) – после обработки метиламином

После насыщения ИСГ- CoCl_2 метиламином рефлексов, соответствующих исходному ИСГ, не обнаруживается; после насыщения ИСГ- CoCl_2 аммиаком рефлексы, соответствующие исходному ИСГ, обнаруживаются, но их интенсивность становится значительно слабее (полного их исчезновения не происходит из-за того, что аммиак не провзаимодействовал со всем находящимся в ИСГ хлоридом, о чем свидетельствует меньший привес NH_3 по сравнению с CH_3NH_2). В обоих случаях появляются пики графита, что свидетельствует о частичном деинтеркалировании внедренного вещества; пики графита имеют низкую интенсивность (хотя сам по себе графит обладает высокой кристалличностью), что может говорить о наличии в образце фазы аммиачного или метиламинового комплекса в межслоевом пространстве графита.

При обработке ИСГ- NiCl_2 (рисунок 71 б, в) происходит еще меньшее насыщение ИСГ аммиаком и метиламином, поэтому рефлексы исходного соединения внедрения сохраняются. Для метиламинового комплекса хлорида

никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6\text{Cl}_2$ в литературе есть сведения о его кристаллической структуре [214] и это единственный комплекс, для которого при обработке безводного NiCl_2 жидким метиламином была получена хорошо разрешенная дифракционная картина. Результаты прекрасно совпали с приведенными в [214].

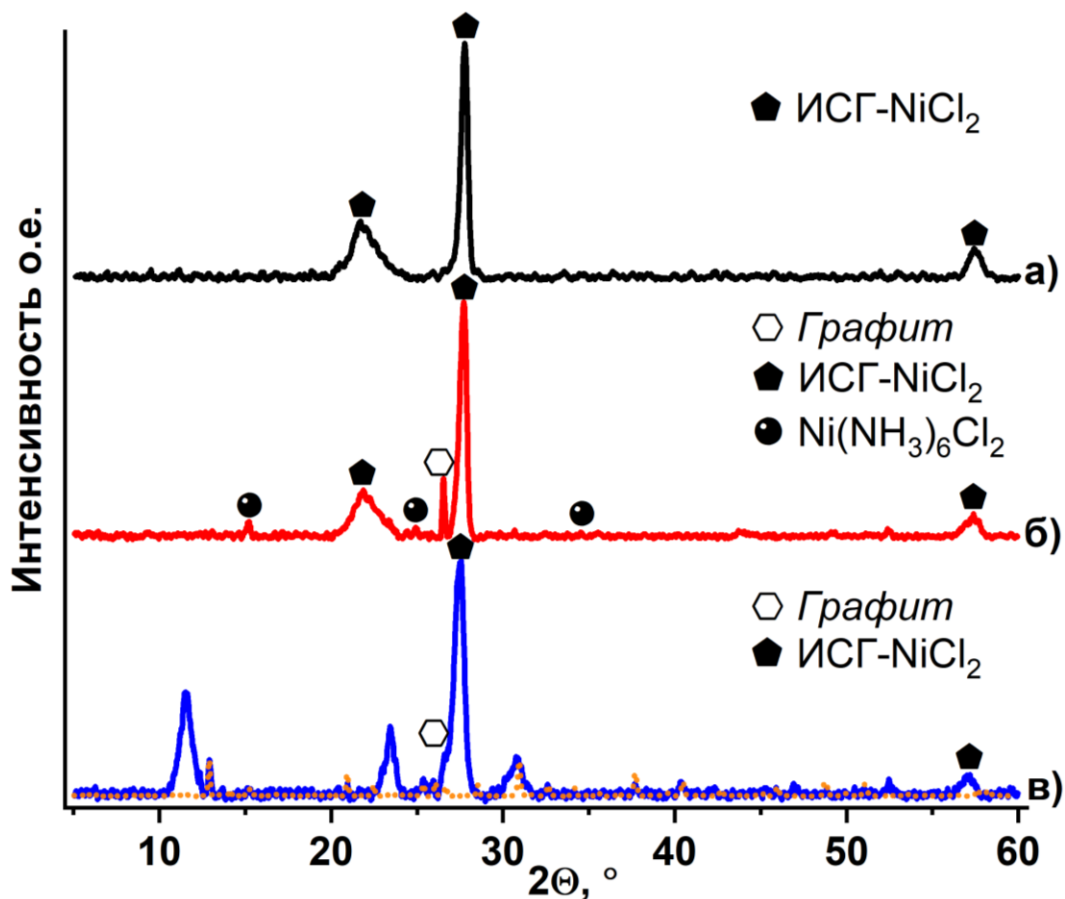


Рисунок 71 – Дифрактограммы ИСГ- NiCl_2 : а) – исходного, б) – после обработки аммиаком, в) – после обработки метиламином. Оранжевая прерывистая линия соответствует дифрактограмме $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6\text{Cl}_2$

Для ИСГ с FeCl_3 и ИСГ с CoCl_2 , обработанных метиламином отсутствовала однозначность в отнесении тех или иных рефлексов к фазе метиламинового комплекса самого по себе или к фазе того же комплекса, но внедренного в графитовую матрицу. В случае ИСГ с NiCl_2 можно достаточно уверенно утверждать, что рефлексы при углах 2Θ равных $11,65^\circ$ ($d = 7,66 \text{ \AA}$) и $23,44^\circ$ ($d = 3,80 \text{ \AA}$) относятся к фазе графита, в межслоевом пространстве которого находится комплекс $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_6\text{Cl}_2$. Аналогичные пары рефлексов есть во всех ИСГ, обработанных метиламином (**рисунок 72**).

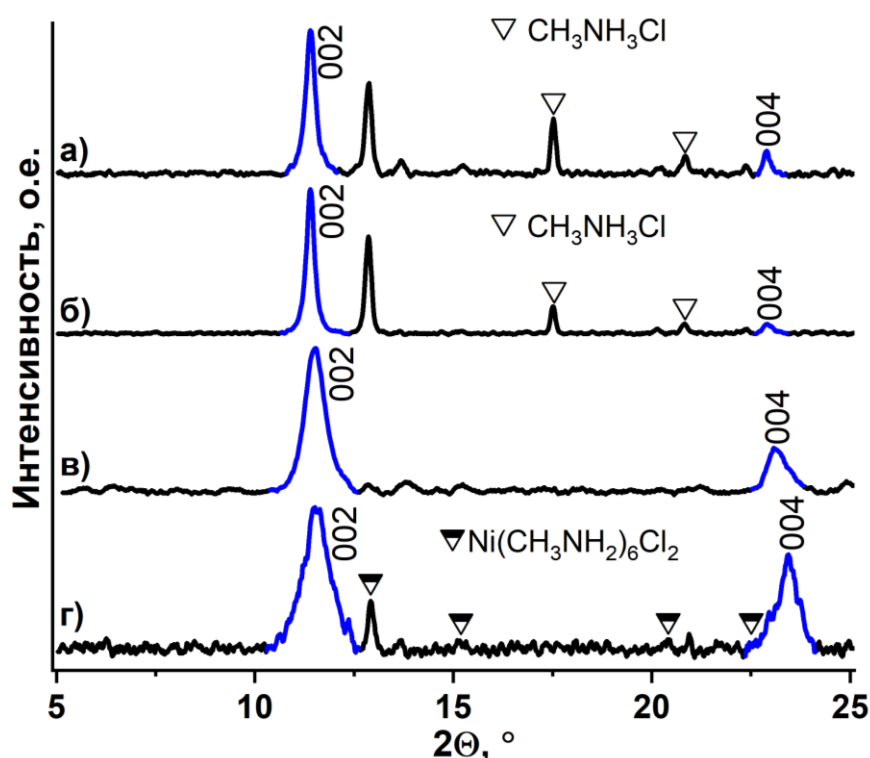


Рисунок 72 – Дифрактограммы насыщенных метиламином ИСГ: а) – ИСГ-FeCl₃-I, б) – ИСГ-FeCl₃-II, в) – ИСГ-CoCl₂, г) – ИСГ-NiCl₂ в диапазоне 2Θ от 5 до 25 °

Если считать, что эти рефлексы являются кратными 002 и 004 рефлексами ИСГ-М(CH₃NH₂)_xCl₂ (М = Fe, Co, Ni) первой ступени, тогда d_i рефлекса 001 будет отвечать толщине заполненного слоя такого ИСГ. В **таблице 21** приведены экспериментально определенные значения d_i для рефлексов 002 и 004 и рассчитанное на их основе значение d_i (001).

Таблица 21.

Экспериментально (для рефлексов 002 и 004) и расчетно (для рефлекса 001) определенные значения межплоскостных расстояний.

Насыщенное метиламином	Значение d (Å) для рефлексов 00 <i>l</i>		
	004	002	001
ИСГ-FeCl ₃ -I	3,88	7,76	15,52
ИСГ-FeCl ₃ -II	3,88	7,76	15,52
ИСГ-CoCl ₂	3,84	7,68	15,36
ИСГ-NiCl ₂	3,80	7,66	15,26

Расчетные значения толщин заполненного слоя уменьшаются в ряду от железа до никеля. Если предположить, что структуры всех комплексов М(CH₃NH₂)₆Cl₂ одинаковы (аналогично аммиачным комплексам М(NH₃)₆Cl₂), то толщина заполненного комплексом слоя должна в конечном счете зависеть и от

атомных радиусов ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , значения которых в данном ряду также уменьшаются [120]. Подтверждают это предположение и результаты, полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии (**рисунок 50**).

Исходя из имеющихся данных, можно сделать вывод о том, что обработка ИСГ- MCl_x жидким метиламином приводит к образованию ИСГ- $\text{M}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_x\text{Cl}_2$, в котором связанный с хлоридом металла метиламин находится в межслоевом пространстве графита. Толщина заполненного слоя в таком ИСГ увеличивается по сравнению с исходной более чем на 60% и составляет $\approx 15,5 \text{ \AA}$. К аналогичным последствиям должна приводить обработка этих ИСГ аммиаком и этиламином, однако такого же строгого доказательства этого факта с помощью использованных в работе методов на данный момент получить не удалось.

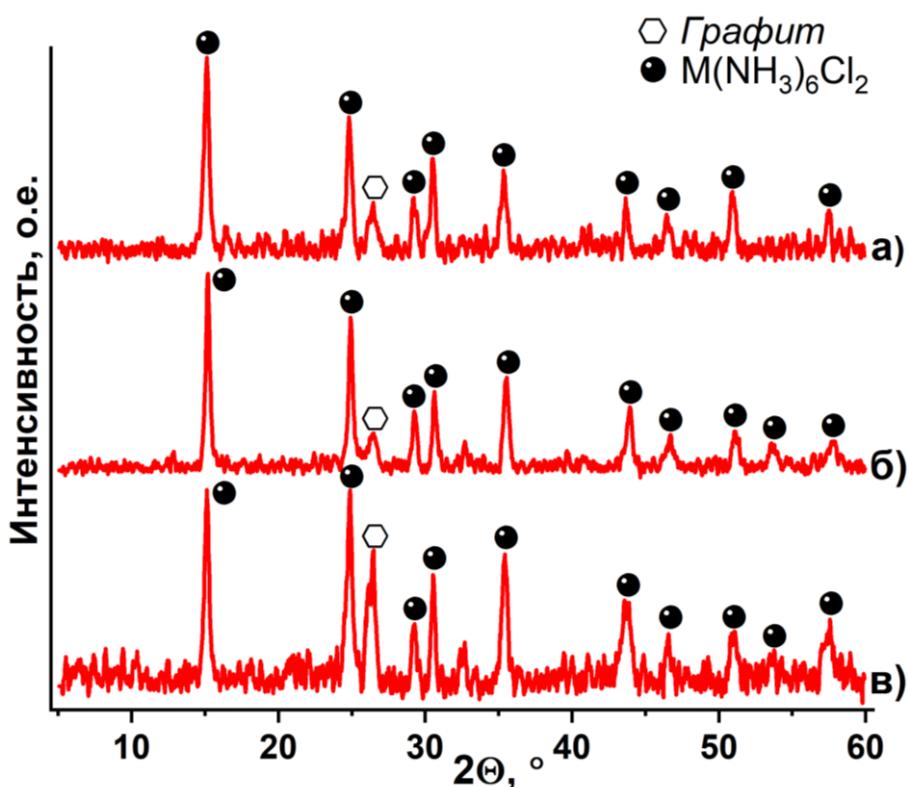


Рисунок 73 – Дифрактограммы насыщенных аммиаком: а) – ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2$, б) – ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-NiCl}_2$, в) – ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2\text{-NiCl}_2$

Изменения фазового состава тройных ИСГ после их обработки аммиаком и метиламином также фиксировали с помощью РФА (**рисунок 73**, **рисунок 74**), однако наличие в них железосодержащей фазы позволяет исследовать их и методом мессбауэровской спектроскопии (**рисунок 75**).

По данным РФА фазовый состав всех трех ИСГ представлен аммиачным комплексом MCl_2 и графитом. Рефлексов, соответствующих исходному ИСГ и фазе

ИСГ- $M(NH_3)_6Cl_2$ не наблюдается, однако низкая интенсивность пиков графита может свидетельствовать о том, что значительная его часть находится в химически связанном состоянии.

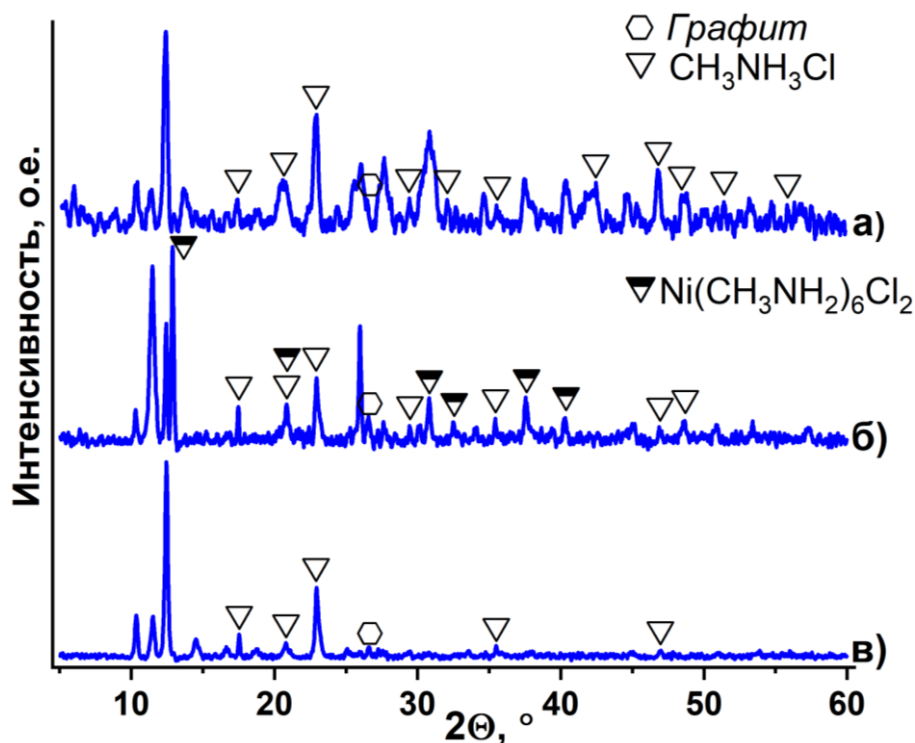


Рисунок 74 – Дифрактограммы насыщенных метиламином: а) – ИСГ- $FeCl_3-CoCl_2$, б) – ИСГ- $FeCl_3-NiCl_2$, в) – ИСГ- $FeCl_3-CoCl_2-NiCl_2$

Из-за наличия в тройных ИСГ сразу нескольких хлоридов, из которых только для метиламинового комплекса с $NiCl_2$ однозначно установлена структура, можно выявить только общие закономерности:

- во всех образцах после насыщения метиламином исчезают рефлексы, относящиеся к фазе исходного ИСГ;
- на всех дифрактограммах появляются низкоинтенсивные пики графита и пики, соответствующие фазе хлорида метиламмония;
- на дифрактограмме ИСГ- $FeCl_3-NiCl_2-MA$ (**рисунок 74 б**) появляются рефлексы, относящиеся к $Ni(CH_3NH_2)_6Cl_2$, что свидетельствует о выходе части интеркалированного хлорида из межслоевого пространства графита, однако, судя по дифрактограмме ИСГ- $FeCl_3-CoCl_2-NiCl_2-MA$ (**рисунок 74 в**), образования этой фазы не происходит, что может говорить о том, что в данном случае комплекс оказывается связан с графитовой матрицей.

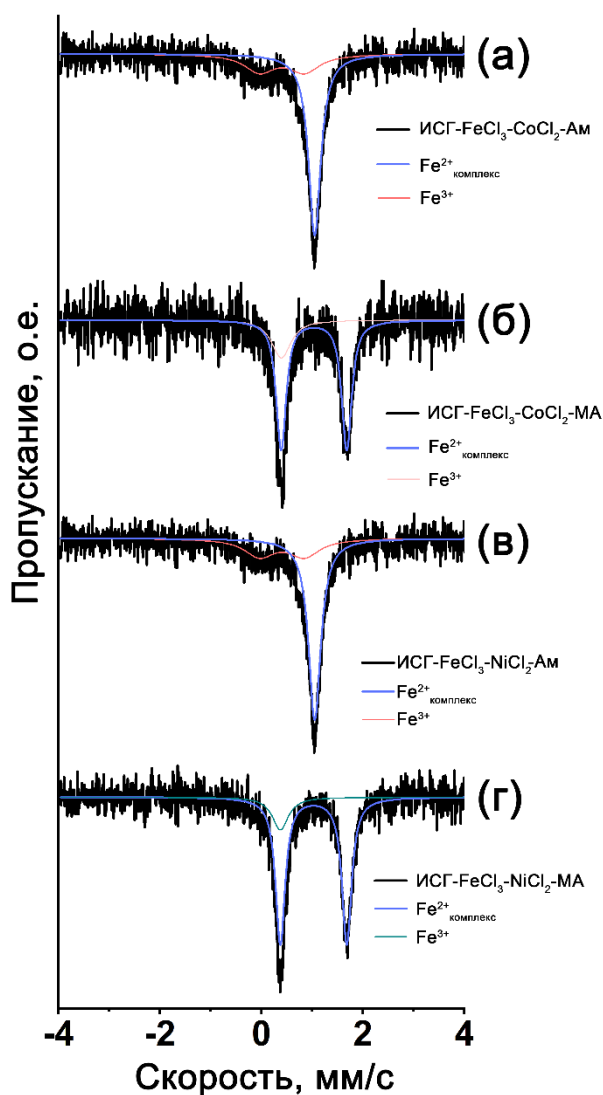


Рисунок 75 – Мессбауэровские спектры насыщенных аммиаком и метиламином тройных ИСГ: а) – ИСГ-FeCl₃-CoCl₂-Ам, б) – ИСГ-FeCl₃-CoCl₂-МА, в) – ИСГ-FeCl₃-NiCl₂-Ам, г) – ИСГ-FeCl₃-NiCl₂-МА

Насыщение тройных ИСГ-FeCl₃-MCl₂ аммиаком так же, как и в случае с бинарным ИСГ-FeCl₃, приводит к образованию Fe(NH₃)₆Cl₂, на что указывает наличие синглета с $IS = 1,05$ мм/с на мессбауэровском спектре (**рисунок 75 а, в**). Однако, по-видимому, наличие второго интеркалата, приводящее к восстановлению железа в интеркалированном хлориде до степени окисления +2, способствует более полному протеканию этой реакции, в результате чего интенсивность дублета Fe³⁺ уменьшается в несколько раз по сравнению с образцом ИСГ-FeCl₃-Ам. В свою очередь наличие дублета с близким значением $IS = 1,03$ мм/с на мессбауэровском спектре ИСГ, обработанных метиламином, указывает на образование комплекса FeCl₂ с CH₃NH₂ (**рисунок 75 б, г**).

Таким образом, было установлено, что все ИСГ с хлоридами металлов триады железа в той или иной степени способны реагировать с жидкими аммиаком и метиламином с образованием аддуктов, в которых NH_3 и CH_3NH_2 оказываются связаны с хлоридами в комплекс, находящийся как в межслоевом, так и междукристаллитном пространстве графита. Наличие второго интеркалата в тройных ИСГ на основе хлорида железа приводит к перераспределению электронной плотности между графитовой матрицей и FeCl_3 и его восстановлению до FeCl_2 , и способствует лучшей насыщаемости ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-MCl}_2$ по сравнению с ИСГ- MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$).

Условия терморасширения ИСГ- MCl_2 и ИСГ- $\text{FeCl}_3\text{-MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), насыщенных аммиаком и метиламином, были выбраны такими же, как и при терморасширении комплексов на основе ИСГ- FeCl_3 (инертная атмосфера азота, $T = 900^\circ\text{C}$, резкий нагрев).

По данным РФА (**рисунок 76 а**) в отсутствие аммиака или метиламина термообработка ИСГ- CoCl_2 не приводит к восстановлению хлорида до металла. Кроме того, не происходит и самого терморасширения графита – давления паров CoCl_2 не хватает для эффективного диспергирования графитовой матрицы. Напротив, из ИСГ, насыщенных аминами (ИСГ- $\text{CoCl}_2\text{-Ам}$ и ИСГ- $\text{CoCl}_2\text{-МА}$), образуется ТРГ с низкой насыпной плотностью (порядка 5 г/л) с полностью (в случае метиламина) или почти полностью (в случае аммиака) восстановленной металлической фазой.

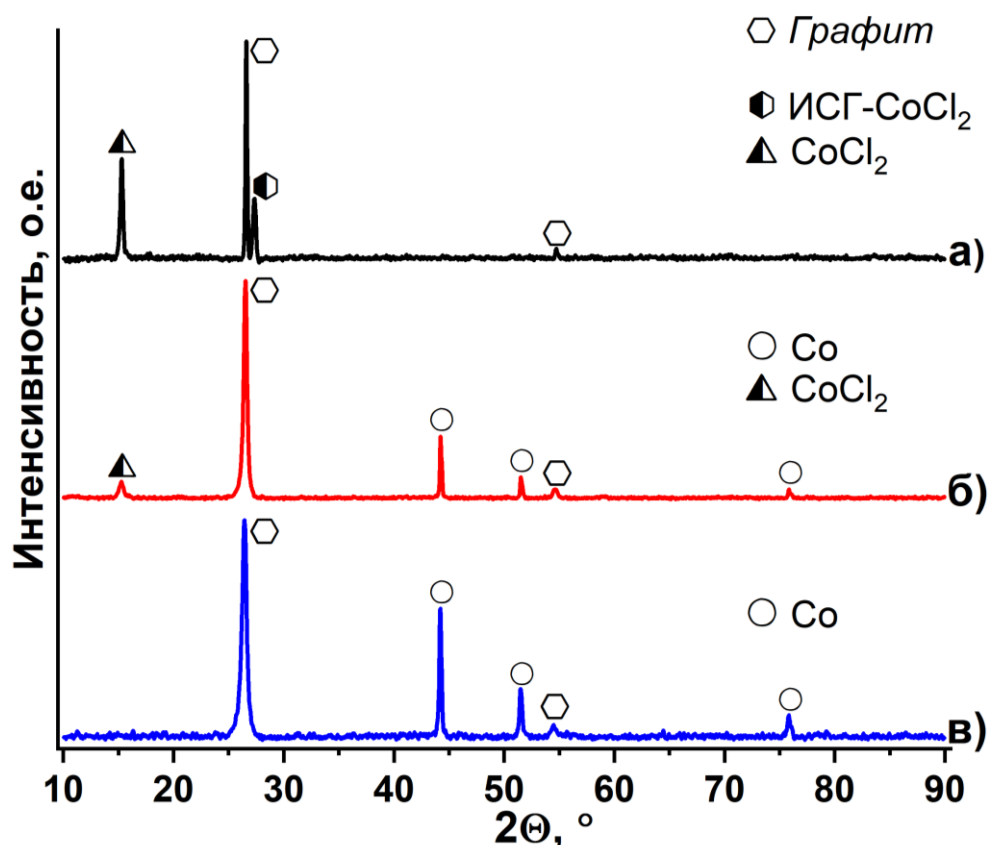


Рисунок 76 – Дифрактограммы ТРГ, полученных из: а) – ИСГ-CoCl₂, б) – ИСГ-CoCl₂-Ам, в) – ИСГ-CoCl₂-МА

Обработка ИСГ-NiCl₂ и ИСГ-NiCl₂, насыщенных аммиаком и метиламином, приводит в целом к аналогичным результатам (**рисунок 77**), однако полного восстановления хлорида не наблюдается даже при расширении ИСГ-NiCl₂-МА из-за наличия в ИСГ областей, в которых остался непрореагировавший с метиламином NiCl₂. Это же и объясняет наличие остаточного ИСГ-NiCl₂ во всех образцах после проведения термоудара, хотя, судя по соотношению интенсивностей главного графитового пика и пика ИСГ, количество последнего уменьшается при переходе от исходного не насыщенного аминами ИСГ-NiCl₂ к ИСГ-NiCl₂-МА с максимальной степенью насыщения.

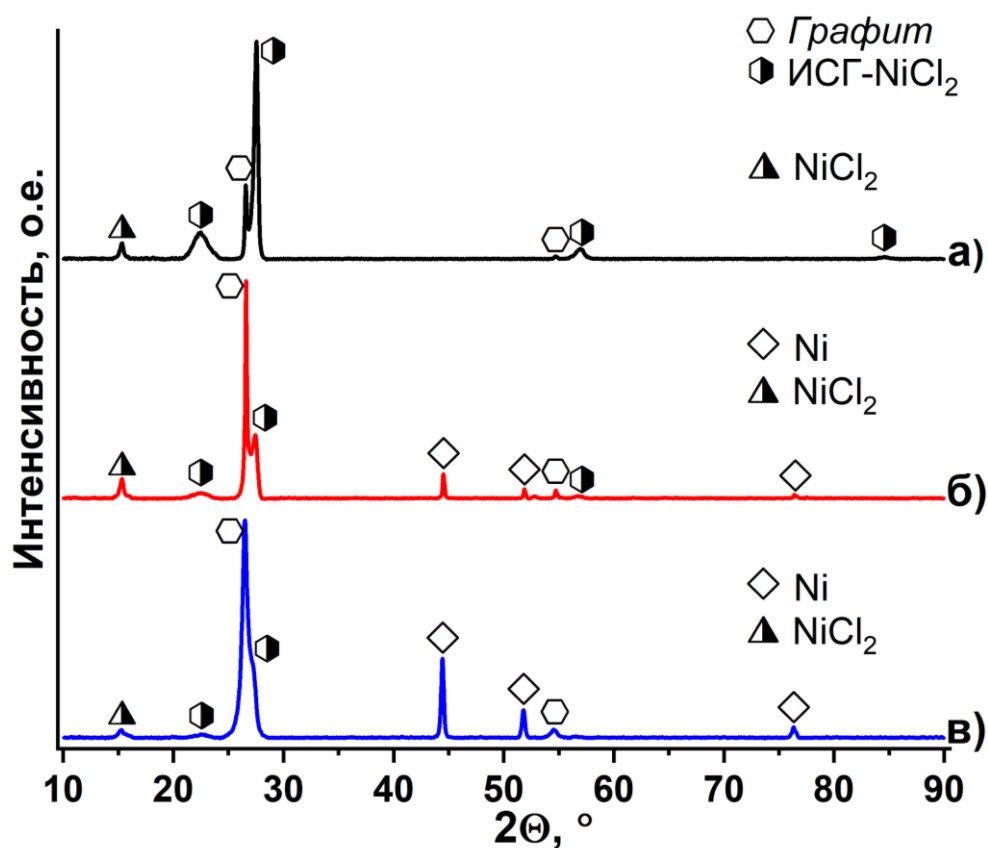


Рисунок 77 – Дифрактограммы ТРГ, полученных из: а) – ИСГ-NiCl₂, б) – ИСГ-NiCl₂-Ам, в) – ИСГ-NiCl₂-МА

Насыщаемость аммиаком и метиламином тройных ИСГ-FeCl₃-MCl₂ за счет наличия FeCl₃ во всех случаях оказывалась больше, чем у бинарных ИСГ-MCl₂ (M = Co, Ni), поэтому восстановление хлоридов до металлов при терморасширении в их случаях, ожидаемо, протекает полностью или почти полностью (**рисунок 78**, **рисунок 79**).

Из-за очень близких параметров структур FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂ сложно однозначно сказать, какой точно хлорид останется недовосстановленным, однако по данным мессбауэровской спектроскопии (**рисунок 80 а, б**) все железо находится в степени окисления 0 в виде сплава, поэтому рефлекс в районе $2\Theta = 15,18^\circ$ относится скорее к NiCl₂.

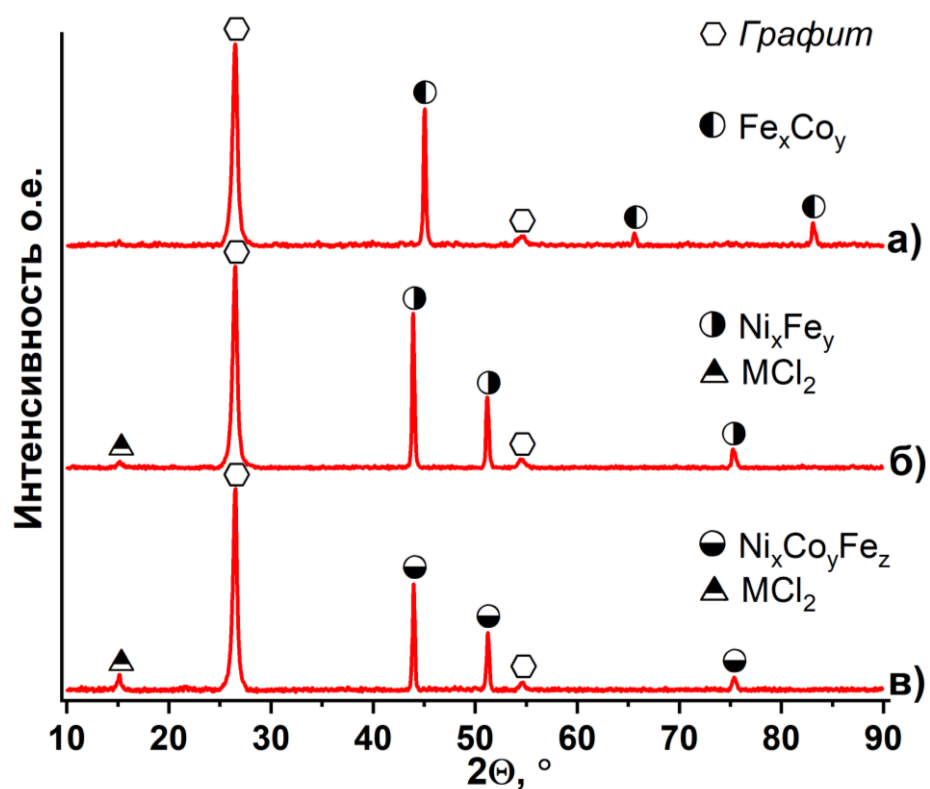


Рисунок 78 – Дифрактограммы ТРГ: а) – ТРГ_{ИСГ-FeCo-Ам}, б) – ТРГ_{ИСГ-FeNi-Ам}, в) – ТРГ_{ИСГ-FeCoNi-Ам}, полученных при терморасширении тройных ИСГ, насыщенных аммиаком

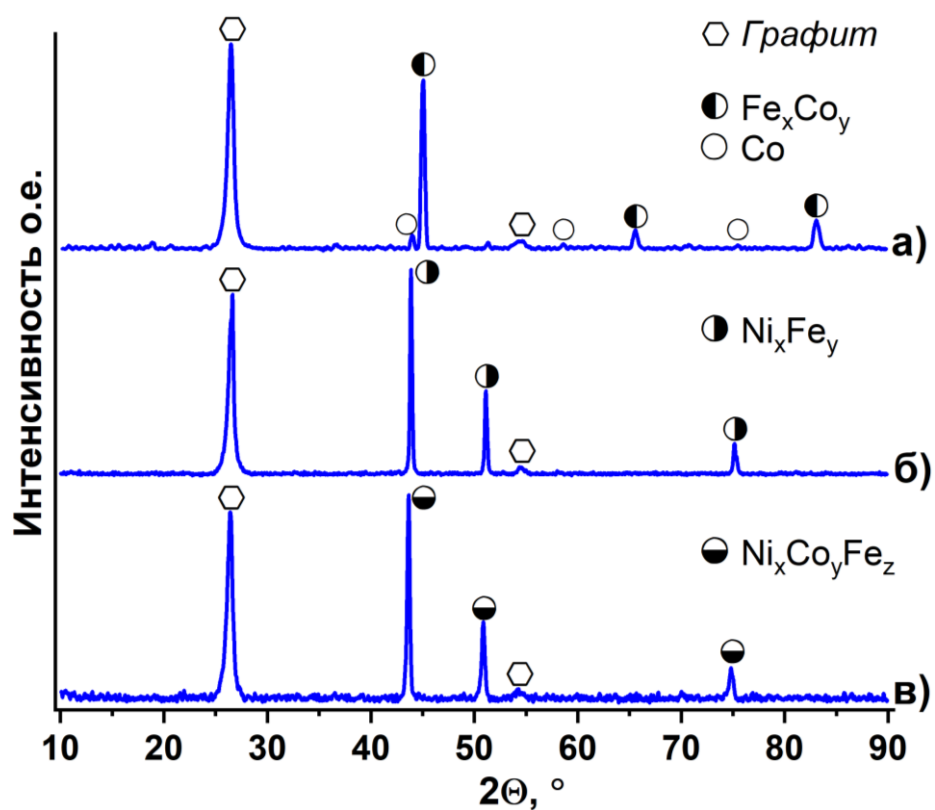


Рисунок 79 – Дифрактограммы ТРГ: а) – ТРГ_{ИСГ-FeCo-МА}, б) – ТРГ_{ИСГ-FeNi-МА}, в) – ТРГ_{ИСГ-FeCoNi-МА}, полученных при терморасширении тройных ИСГ, насыщенных метиламином

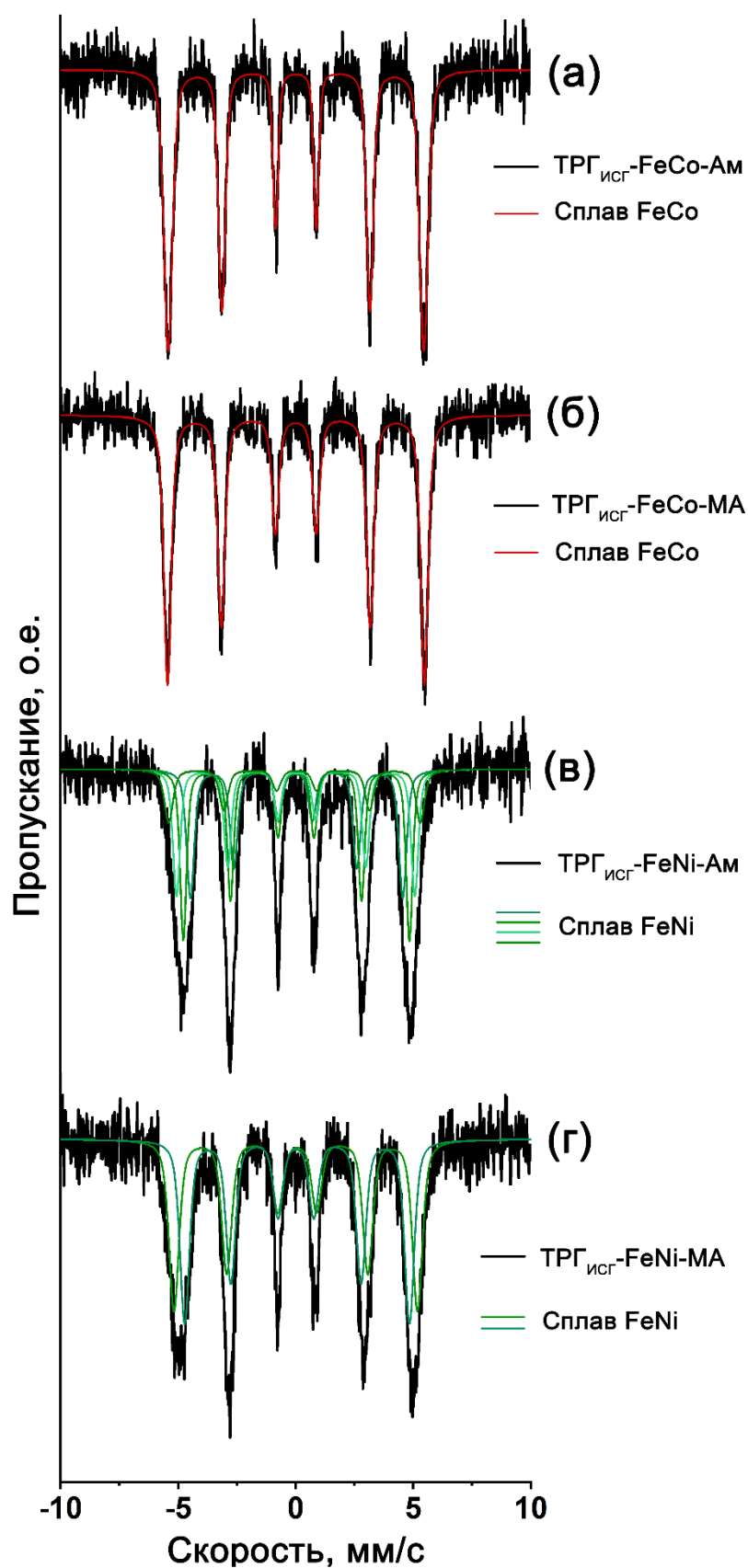


Рисунок 80 – Мессбауэровские спектры образцов ТРГ: а) – $\text{TRG}_{\text{исг}}\text{-FeCo-Ам}$, б) – $\text{TRG}_{\text{исг}}\text{-FeCo-МА}$, в) – $\text{TRG}_{\text{исг}}\text{-FeNi-Ам}$, г) – $\text{TRG}_{\text{исг}}\text{-FeNi-МА}$

В отличие от восстановления аммиаком, восстановление метиламином приводит к образованию исключительно металлической фазы на ТРГ, что также

подтверждается и результатами мессбауэровской спектроскопии (**рисунок 80 в, г**), причем обоими методами доказано, что речь идет именно об образовании твердых растворов замещения. Кобальт замещает железо в ОЦК-решетке железа, а железо замещает никель в ГЦК решетке никеля.

Обобщенные результаты по макрохарактеристикам полученных ТРГ_{ИСГ-Ме} приведены в **таблице 22**.

Таблица 22.

Макрохарактеристики ТРГ, полученных на основе комплексов ИСГ-МCl₂ и ИСГ-FeCl₃-MCl₂ с аммиаком и метиламином.

ИСГ	Восстановитель	d _{ТРГ} , г/л	Преимущественная металлсодержащая фаза
ИСГ-CoCl ₂	NH ₃	4,5	Co, CoCl ₂
	CH ₃ NH ₂	4	Co
ИСГ-NiCl ₂	NH ₃	>90	NiCl ₂ , NiCl _{2(инт.)} , Ni
	CH ₃ NH ₂	5,5	Ni, NiCl ₂
ИСГ-FeCl ₃ -CoCl ₂	NH ₃	4,5	Fe_xCo_y ($a = 2,84 \text{ \AA}$)
	CH ₃ NH ₂	4	Fe_xCo_y ($a = 2,84 \text{ \AA}$)
ИСГ-FeCl ₃ -NiCl ₂	NH ₃	7,5	Ni_xFe_y ($a = 3,57 \text{ \AA}$)
	CH ₃ NH ₂	5	Ni_xFe_y ($a = 3,57 \text{ \AA}$)
ИСГ-FeCl ₃ -CoCl ₂ -NiCl ₂	NH ₃	3,5	Ni _x Co _y Fe _z ($a = 3,56 \text{ \AA}$) + NiCl ₂
	CH ₃ NH ₂	5,5	Ni_xCo_yFe_z ($a = 3,59 \text{ \AA}$)

Обработка ИСГ аммиаком и метиламином во всех случаях приводит тому, что в ходе их терморасширения образуется ТРГ с восстановленной металлической фазой. Полное восстановление наблюдается в тех случаях, когда восстановитель связывается в комплекс со всем находящимся в ИСГ хлоридом металла. Если в качестве прекурсора образования металлсодержащей фазы используется графит проинтеркалированный несколькими хлоридами сразу, то металлическая фаза на поверхности ТРГ представляет собой сплав металлов, а более точно – твердый раствор замещения.

Изображения СЭМ и данные EDX-анализа поверхности образцов ТРГ, полученных при терморасширении комплексов ИСГ-MCl₂ с аммиаком и метиламином приведены на (**рисунок 81**). На полученных изображения видно, что частицы металлсодержащей фазы равномерно распределены по поверхности

чешуек расширенного графита, а их размер находится в диапазоне от десятых долей микрона до 1-2 мкм.

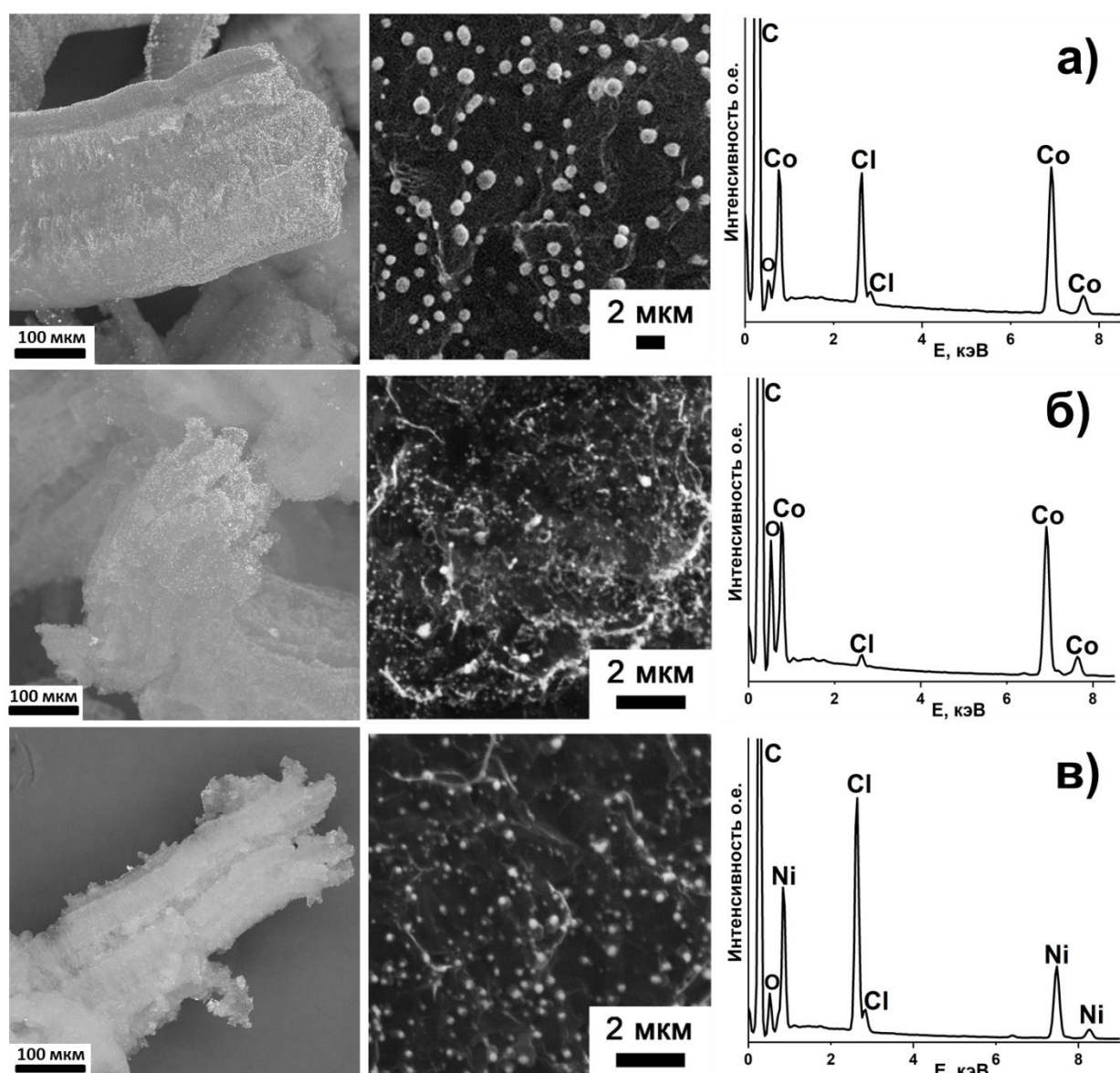


Рисунок 81 – Изображения СЭМ и EDX-спектры поверхности частиц ТРГ образцов: а) – ТРГ_{ИСГ-Co-Ам}, б) – ТРГ_{ИСГ-Co-МА}, в) – ТРГ_{ИСГ-Ni-МА}

Аналогичным образом были исследованы все образцы ТРГ, полученные на основе ИСГ-FeCl₃-MCl₂, насыщенных аммиаком и аминами. В качестве иллюстрации рассмотрим образец ТРГ_{ИСГ-FeCo-Ам} (**рисунок 82**).

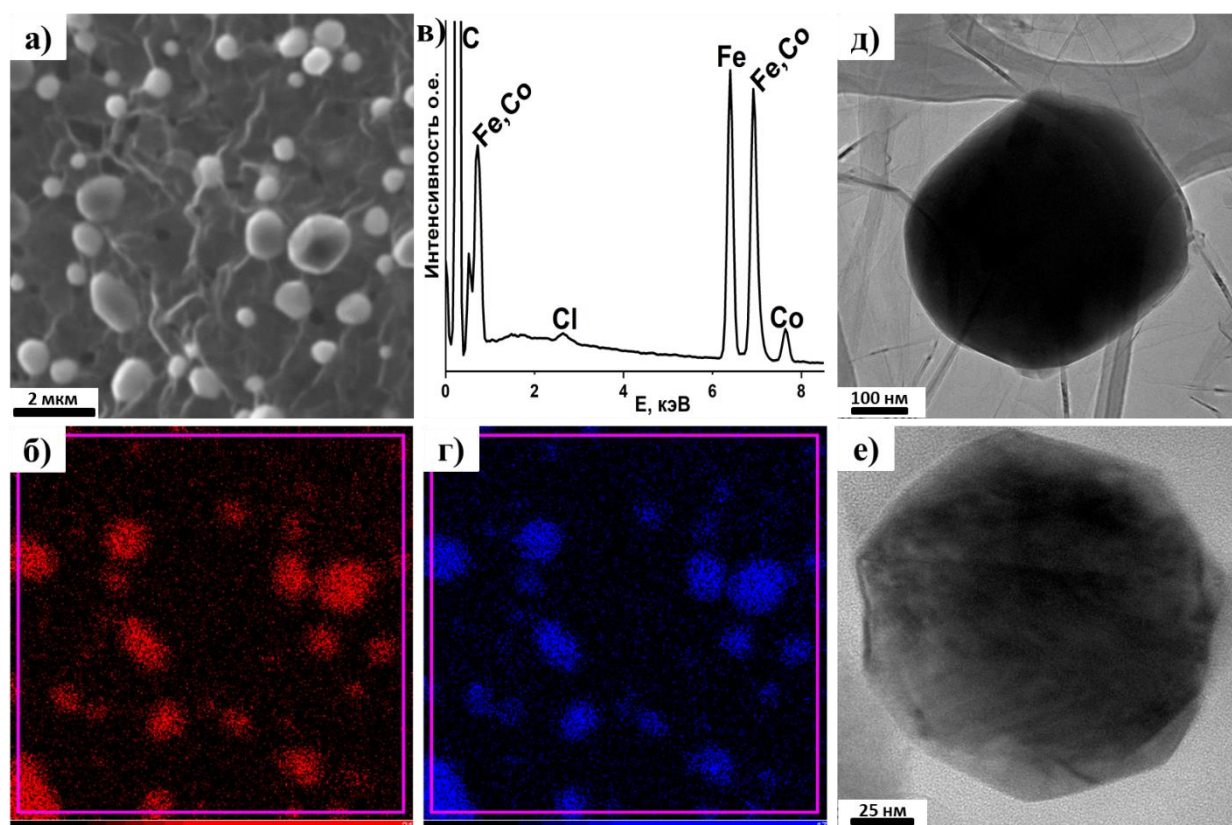


Рисунок 82 – Исследование морфологии поверхности образца ТРГ_{ИСГ}-FeCo-Ам:

а) – изображение СЭМ участка поверхности ТРГ; б) – результаты EDX-картирования по железу; в) – EDX-спектр поверхности; г) – результаты EDX-картирования по кобальту; д), е) – изображения ПЭМ частиц сплава Fe_xCo_y

По данным электронной микроскопии (**рисунок 81 а, д, е**) твердый раствор Fe_xCo_y находится на поверхности ТРГ в виде отдельных частиц сферической формы с размерами от 0,1 до 1-2 мкм. В EDX-спектре (**рисунок 81 в**) присутствуют интенсивные сигналы от углерода, железа, кобальта и слабые сигналы от кислорода и хлора. По результатам поэлементного картирования (**рисунок 81 б, г**) видно, что сигналы, соответствующие элементам Fe и Co, исходят от одних и тех же частиц, что подтверждает образование именно сплава этих металлов.

3.2.3. Магнитные и сорбционные свойства композитов ТРГ с металлосодержащими фазами путем термообработки интеркалированных соединений графита с хлоридами Fe (III), Co (II), Ni (II), обработанных жидким аммиаком и алкиламинами

Намагниченность образцов ТРГ должна зависеть от двух основных факторов: общее количество магнитной фазы в ТРГ и ее удельная намагниченность, определяемая природой самого вещества. Количество

металлсодержащей фазы в образцах ТРГ определялось гравиметрически, путем выжигания углерода на воздухе при температуре 900 °С. Количество образовавшегося в ходе окисления оксида металла пересчитывалось на количество исходного металла. Полученные данные приведены в **таблице 23**.

Таблица 23.

Результаты гравиметрического определения составов композитов ТРГ_{ИСГ}-Ме.

Композит	Состав, $\pm 3\%$ масс.
ТРГ _{ИСГ} -Fe-Ам	$76\%_{\text{масс.}} \text{C} + 24\%_{\text{масс.}} (\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C})$
ТРГ _{ИСГ} -Fe-МА	$69\%_{\text{масс.}} \text{C} + 31\%_{\text{масс.}} (\text{Fe}_3\text{C} + \alpha\text{-Fe} + \gamma\text{-(Fe,C)})$
ТРГ _{ИСГ} -Fe-ЭА	$73\%_{\text{масс.}} \text{C} + 27\%_{\text{масс.}} (\text{FeCl}_2 + \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C})$
ТРГ _{ИСГ} -Co-Ам	$67\%_{\text{масс.}} \text{C} + 33\%_{\text{масс.}} (\text{Co} + \text{CoCl}_2)$
ТРГ _{ИСГ} -Co-МА	$66\%_{\text{масс.}} \text{C} + 34\%_{\text{масс.}} \text{Co}$
ТРГ _{ИСГ} -Ni-МА	$78\%_{\text{масс.}} \text{C} + 22\%_{\text{масс.}} (\text{Ni} + \text{NiCl}_2)$
ТРГ _{ИСГ} -FeCo-Ам	$56\%_{\text{масс.}} \text{C} + 44\%_{\text{масс.}} \text{Fe}_x\text{Co}_y$
ТРГ _{ИСГ} -FeCo-МА	$58\%_{\text{масс.}} \text{C} + 42\%_{\text{масс.}} \text{Fe}_x\text{Co}_y$
ТРГ _{ИСГ} -FeNi-Ам	$61\%_{\text{масс.}} \text{C} + 39\%_{\text{масс.}} \text{Ni}_x\text{Fe}_y$
ТРГ _{ИСГ} -FeNi-МА	$62\%_{\text{масс.}} \text{C} + 38\%_{\text{масс.}} \text{Ni}_x\text{Fe}_y$
ТРГ _{ИСГ} -FeCoNi-Ам	$62\%_{\text{масс.}} \text{C} + 38\%_{\text{масс.}} (\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Fe}_z + \text{NiCl}_2)$
ТРГ _{ИСГ} -FeCoNi-МА	$61\%_{\text{масс.}} \text{C} + 39\%_{\text{масс.}} \text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Fe}_z$

В пределе из насыщенного аммиаком или алкиламином ИСГ $\text{C}_x\text{MCl}_y \cdot z\text{RNH}_2$ при полном восстановлении хлорида до металла должен образовываться ТРГ с брутто-составом C_xM . Однако за счет уноса части хлорида металла с паровой фазой соотношение углерод : металл в полученном ТРГ смещается в сторону углерода. В разных системах ИСГ-восстановитель в зависимости от природы реагирующих веществ процесс проходит по-разному, поэтому количество металлсодержащей фазы в ТРГ варьируется от 22 до 44 %_{масс.}.

Состав металлсодержащей фазы также определяет итоговую намагниченность ТРГ. Наибольшими значениями удельной намагниченности обладают металлы: Fe ($M = 218$ эме/г [202]), Co ($M = 161$ эме/г [202]), их сплавы ($M(\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}) = 207$ эме/г [215]). Меньшей – Fe_3C ($M \approx 130$ эме/г [216]), сплавы на основе Ni ($M(\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}) \approx 170$ эме/г, $M(\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}) \approx 115$ эме/г [217]), Ni ($M = 54$ эме/г [202]). Невосстановленные хлориды являются немагнитными.

Намагниченность в ряду образцов, полученных на основе ИСГ-FeCl₃ (**рисунок 83**), оказалась примерно равной для ТРГ_{ИСГ}-Fe-Ам (46 эме/г) и ТРГ_{ИСГ}-Fe-МА (48 эме/г) за счет того, что при большем содержании α-Fe при восстановлении аммиаком общее количество металлсодержащей фазы в образце оказалось меньшим, чем при восстановлении метиламином. Образец ТРГ_{ИСГ}-Fe-ЭА демонстрирует существенно меньшую намагниченность (14 эме/г), так как значительная часть хлорида в нем осталась невосстановленной.

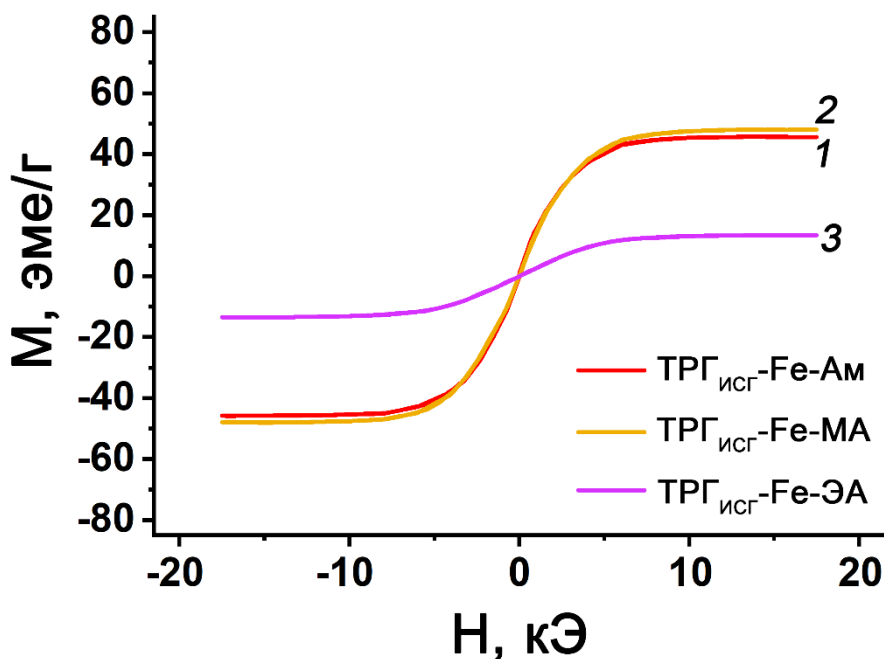


Рисунок 83 – Кривые намагниченности образцов железосодержащего ТРГ, полученного из ИСГ-FeCl₃, обработанного NH₃ (1), CH₃NH₂ (2), C₂H₅NH₂ (3)

Наибольшая доля восстановленного металла (Fe, Co, Ni) характерна для образцов ТРГ_{ИСГ}-Fe-Ам, ТРГ_{ИСГ}-Co-МА, ТРГ_{ИСГ}-Ni-МА. Их намагниченности соответственно равны 46 эме/г, 49 эме/г, 10 эме/г (**рисунок 84**). Закономерного уменьшения намагниченности в этом ряду не происходит, так как в 1,4 раза меньшую по сравнению с железом удельную намагниченность кобальта компенсирует его в 1,4 раза большее содержание в ТРГ.

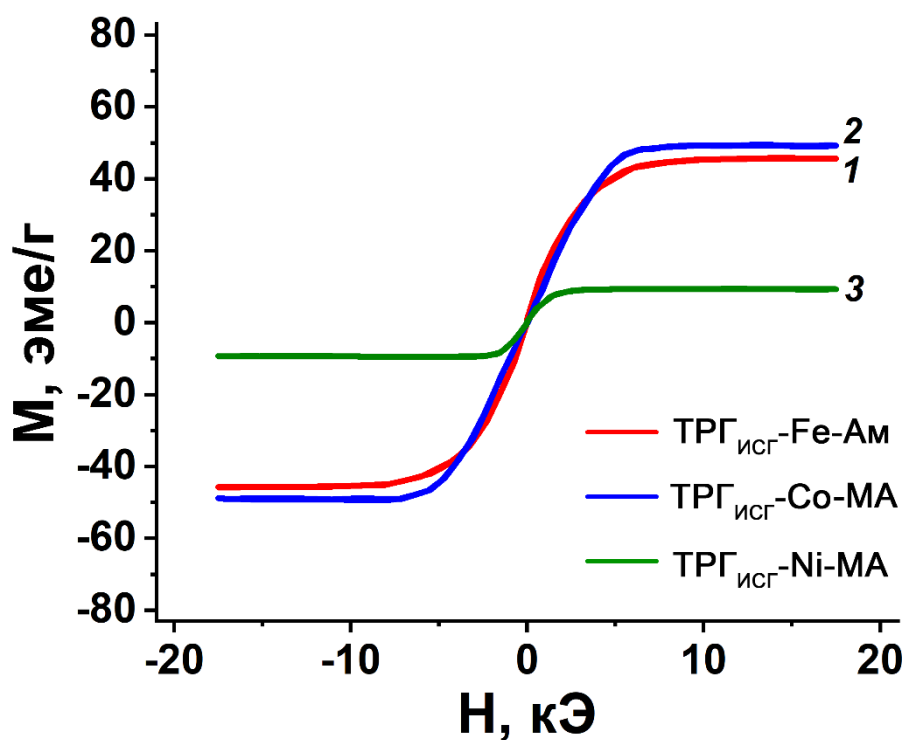


Рисунок 84 – Кривые намагниченности образцов металлсодержащего ТРГ: ТРГ_{исг}-Fe-Ам (1), ТРГ_{исг}-Co-МА (2), ТРГ_{исг}-Ni-МА (3)

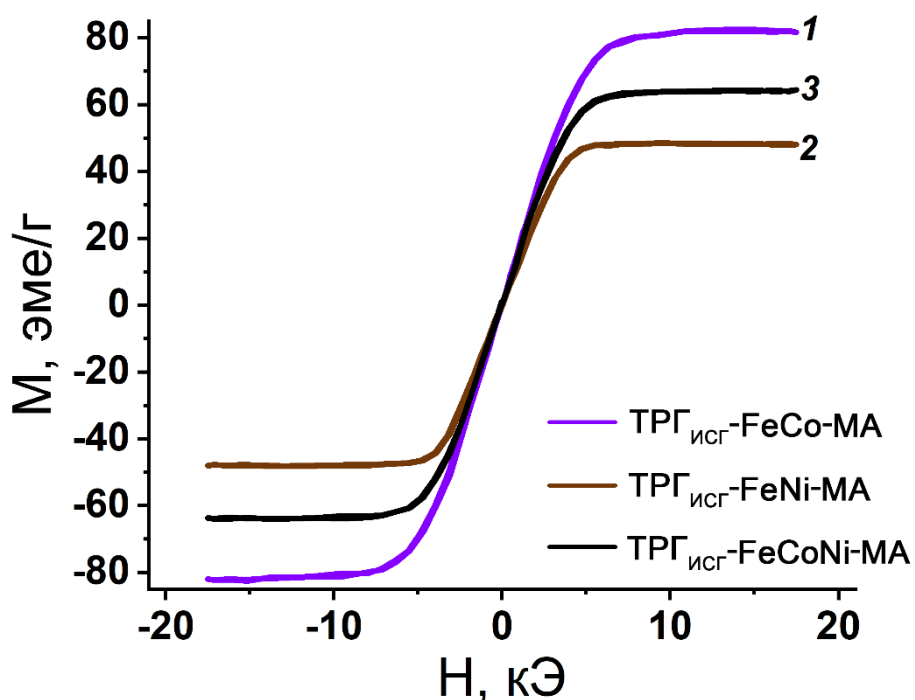


Рисунок 85 – Кривые намагниченности образцов металлсодержащего ТРГ: ТРГ_{исг}-FeCo-МА (1), ТРГ_{исг}-FeNi-МА (2), ТРГ_{исг}-FeCoNi-МА (3)

При терморасширении комплексов тройных ИСГ-FeCl₃-MCl₂ с метиламином не наблюдается (в отличие от восстановления аммиаком) даже следов невосстановленных хлоридов (**рисунок 78**, **рисунок 79**), а общее количество металлической фазы оказывается практически одинаковым для различных

образцов. Поэтому в данном случае наблюдается (**рисунок 85**) закономерное убывание намагниченности в ряду ТРГ_{ИСГ}-FeCo-МА (83 эме/г), ТРГ_{ИСГ}-FeCoNi-МА (64 эме/г), ТРГ_{ИСГ}-FeNi-МА (48 эме/г) обусловлено прежде всего уменьшением намагниченности самих сплавов.

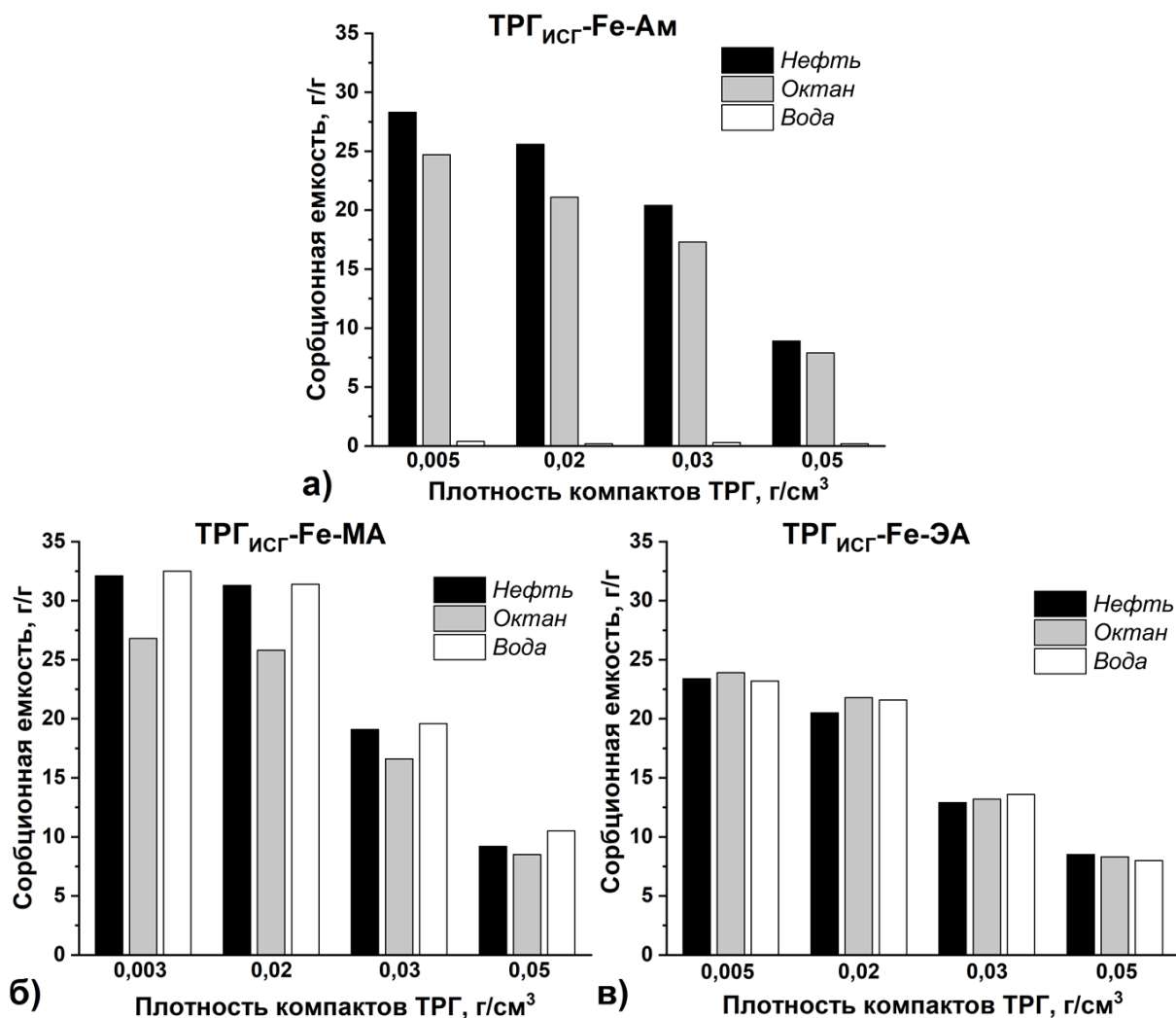


Рисунок 86 – Зависимость сорбционной емкости по от плотности компактов железосодержащих ТРГ: а) – ТРГ_{ИСГ}-Fe-Ам, б) – ТРГ_{ИСГ}-Fe-МА, в) – ТРГ_{ИСГ}-Fe-ЭА

Для отдельных образцов ТРГ_{ИСГ}-Ме также была измерена сорбционная емкость по воде, нефти и октану. Так, ТРГ на основе ИСГ-FeCl₃, обработанного аммиаком/аминами, обладает высокой (до $\approx 25-30$ г/г) сорбционной емкостью по углеводородам, которая снижается с увеличением плотности компактов (**рисунок 86**). Однако оказалось, что ТРГ_{ИСГ}-Fe-МА и ТРГ_{ИСГ}-Fe-ЭА обладают также высокой сорбционной емкостью по воде, что в принципе нетипично для сорбентов на основе расширенного графита, для которых эта величина обычно оказывается в 10-15 раз меньшей (**рисунок 44**) [178,201]. Данное явление может быть обусловлено наличием на поверхности этих ТРГ аморфного углерода, которое

было подтверждено методом КР-спектроскопии. Аморфный углерод, обладающий развитой поверхностью, способен образовывать связи с полярными кислородными группами [218], в результате чего поверхность ТРГ становится более гидрофильной, и он лучше смачивается водой, которая заполняет его обширные макропоры. При этом сорбционная емкость по воде ТРГ_{ИСГ-Fe-Ам} без аморфного углерода оказывается в 50–80 раз меньшей, чем у ТРГ из ИСГ, насыщенных алкиламинами.

Таким образом, были исследованы магнитные и сорбционные свойства ТРГ, полученных в ходе терморасширения комплексов ИСГХМ с аммиаком и алкиламинами. Результаты по всем исследованным образцам сведены в **таблицу 24**.

Таблица 24.
Магнитные и сорбционные свойства композитов ТРГ_{ИСГ-Ме}.

Композит	M _s , эме/г	S _{нефть} , г/г	S _{октан} , г/г	S _{вода} , г/г
ТРГ _{ИСГ-Fe-Ам}	46	28,3	24,7	0,4
ТРГ _{ИСГ-Fe-МА}	48	32,1	26,8	32,5
ТРГ _{ИСГ-Fe-ЭА}	14	23,4	23,9	23,2
ТРГ _{ИСГ-Co-Ам}	40	29,2	-	0,2
ТРГ _{ИСГ-Co-МА}	49	30,8	-	31,1
ТРГ _{ИСГ-Ni-Ам}	4	-	-	-
ТРГ _{ИСГ-Ni-МА}	10	-	-	-
ТРГ _{ИСГ-FeCo-Ам}	83	31,0	26,1	0,3
ТРГ _{ИСГ-FeCo-МА}	83	30,5	25,3	30,6
ТРГ _{ИСГ-FeNi-Ам}	41	-	-	-
ТРГ _{ИСГ-FeNi-МА}	48	-	-	-
ТРГ _{ИСГ-FeCoNi-Ам}	56	-	-	-
ТРГ _{ИСГ-FeCoNi-МА}	64	31,2	-	30,8

3.3. Получение композитов ТРГ с золотом и платиной путем термообработки интеркалированных соединений графита с HAuCl_4 и H_2PtCl_6

Получение композитов термически расширенного графита с металлами триады железа, как это было показано ранее, требует проведения процесса терморасширения в присутствии восстановителя при температуре порядка 900 °С

(в этих условиях возможно восстановление прекурсора образования металлсодержащей фазы) в инертной атмосфере (которая исключает окисление восстановленного металла). Однако, чтобы узнать, как эти параметры (температура, среда, наличие/отсутствие дополнительного терморасширяющего агента) влияют на морфологию металлической фазы вообще и размер ее частиц в особенности, было решено выбрать в качестве модельных объектов композиты ТРГ с благородными металлами: золотом и платиной. Разложение прекурсоров образования золота и платины сразу приводит к образованию чисто металлической фазы, не требует использования высоких температур и защитной инертной атмосферы. Кроме того, получение композитов ТРГ с золотом и платиной может быть интересно и с практической точки зрения, так как композиты C/Au и C/Pt на других углеродных носителях (активированном угле [219,220], саже [221,222], сибуните [223], малослойном графите [13]) могут успешно использоваться в различных каталитических процессах.

Цепочку превращений, предложенную в работе для получения композитов ТРГ/Au, ТРГ/Pt, можно представить в виде блок-схемы (**рисунок 87**).



Рисунок 87 – Блок-схема получения композитов ТРГ/Au, ТРГ/Pt

В качестве стадии введения прекурсора образования металлсодержащей фазы в графит было решено выбрать стадию интеркалирования, так как данный подход показал свою эффективность при получении ТРГ с металлами триады железа. Однако в отличие от хлоридов металлов триады железа, с которыми образование наиболее заполненных ступеней возможно только при высокотемпературном газофазном способе интеркалирования, для золота и платины существует возможность быть внедренными в графит в виде HAuCl_4 и H_2PtCl_6 из жидкой фазы расплава этих кислот в собственной кристаллизационной воде [158]. Данный процесс может быть осуществлен в более мягких условиях и поэтому видится более технологичным. Как и для всех акцепторных ИСГ, первой стадией интеркалирования является окисление графитовой матрицы. Оно может быть осуществлено с помощью газообразного хлора, пропускаемого через расплав

кислоты H_xMCl_y ($M = Au, Pt, Pd$), в которой находится графит [158], а может быть осуществлено в ходе интеркалирования азотной кислоты [89]. Второй способ не требует использования токсичного хлора, а сам синтез занимает существенно меньшее время, поэтому было решено воспользоваться им.

Таким образом, на первом этапе был осуществлен синтез нитрата графита четвертой ступени по стандартной методике в ходе взаимодействия природного чешуйчатого графита с концентрированной (дымящей) азотной кислотой в соотношении ($C_{гр.} : HNO_3 = 1 : 0,5$). Номер ступени был подтвержден методом РФА (рисунок 88 а).

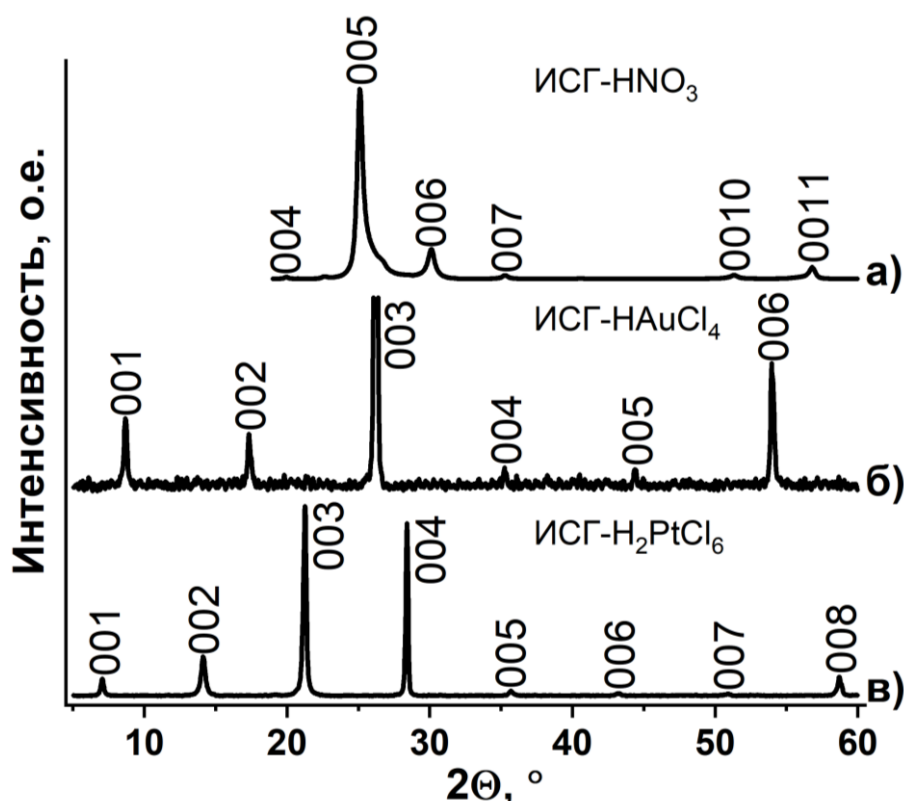


Рисунок 88 – Дифрактограммы ИСГ: а) – исходного ИСГ- HNO_3 -IV, б) – ИСГ- $HAuCl_4$, в) – ИСГ- H_2PtCl_6

Затем свежеприготовленный ИГ-IV добавляли в избыток расплава H_xMCl_y ($M = Au$ или Pt), в результате чего образовывался ИСГ- $HAuCl_4$ или ИСГ- H_2PtCl_6 . Данные о структуре синтезированных ИСГ были получены с помощью РФА (рисунок 88 б, в), а данные по составу были получены на основе привесов интеркалата относительно исходно взятого графита (таблица 25).

Таблица 25.

Состав и структура ИСГ- H_xMCl_y ($M = Au, Pt$).

ИСГ	Номер ступени, n	$d_i, \text{\AA}$	$I_c, \text{\AA}$	Брутто-формула
ИСГ- HNO_3	4	7,78	17,83	–
ИСГ- $HAuCl_4$	2	6,85	10,20	$C_{23\pm 2}HAuCl_4$
ИСГ- H_2PtCl_6	2	9,20	12,55	$C_{28\pm 2}H_2PtCl_6$

Отсутствие на дифрактограммах ИСГ- H_xMCl_y рефлексов, которые можно было бы отнести к фазе графита, исходного ИСГ или неинтеркалированным соединениям благородных металлов, однозначно указывает на то, что нами были получены однофазные образцы ИСГ вторых ступеней с $HAuCl_4$ и H_2PtCl_6 по обменной реакции с нитратом графита четвертой ступени. В различных экспериментах состав ИСГ мог незначительно варьироваться, что связано с существованием достаточно широкой области гомогенности составов для ИСГ акцепторного типа в целом и ИСГ с кислотами в частности [59].

В отличие от ИСГ с хлоридами металлов триады железа ИСГ- H_xMCl_y совсем не насыщаются аммиаком в запаянных ампулах при комнатной температуре, но реагируют с метиламином с образованием комплексов состава $C_{23\pm 2}HAuCl_4 \cdot 2,7CH_3NH_2$ и $C_{28\pm 2}H_2PtCl_6 \cdot 2,1CH_3NH_2$.

Дифрактограммы насыщенных метиламином ИСГ- H_xMCl_y -МА в сравнении с дифрактограммами исходных ИСГ приведены на **рисунке 89**.

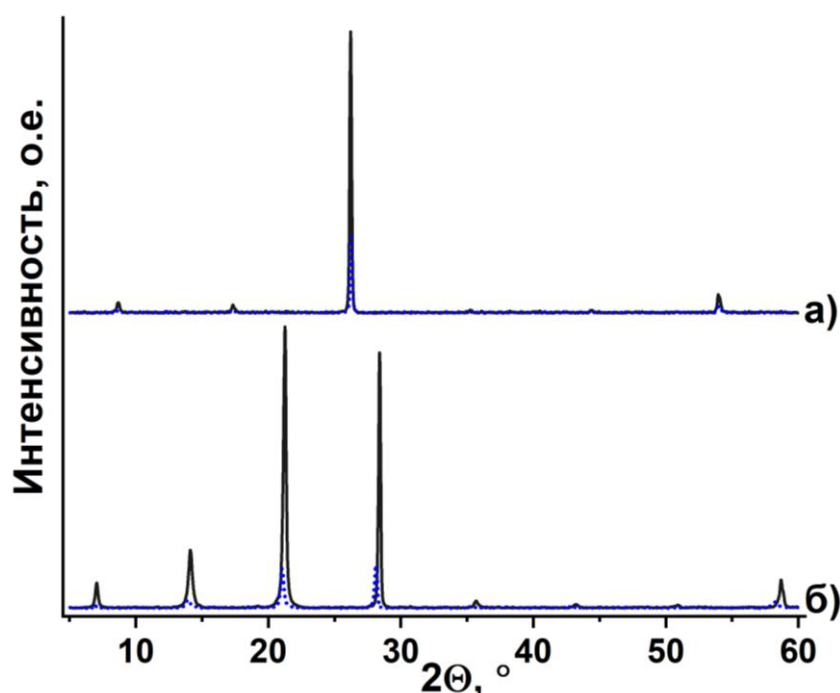


Рисунок 89 – Дифрактограммы исходных (черная сплошная линия) и насыщенных метиламином (синяя прерывистая линия): а) – ИСГ- $HAuCl_4$, б) – ИСГ- H_2PtCl_6

Насыщение ИСГ- H_xMCl_y метиламином не приводит к такой заметной перестройке структуры интеркалированного соединения, как это наблюдается в случае насыщения ИСГ с хлоридами металлов триады железа. На дифрактограммах не появляются новые линии, которые можно было бы отнести к продуктам взаимодействия внедренного вещества с метиламином, находящимся в межслоевом или межкристаллитном пространстве графита. Не идентифицируется даже фаза самого графита, которая бы свидетельствовала о частичном разложении соединения внедрения, однако интенсивность рефлексов, насыщенных метиламином ИСГ снижается, в 5-7 раз, что свидетельствует о снижении кристалличности этой фазы после обработки и ее разупорядочении. Возможно, что фаза ИСГ, в межслоевом пространстве которого находится комплекс H_xMCl_y с CH_3NH_2 , является аморфной и не идентифицируется дифракционными методами.

Для подтверждения наличия связанного метиламина в ИСГ был проведен термический анализ ИСГ- $HAuCl_4$ и ИСГ- $HAuCl_4$ -МА (рисунок 90). Профиль термического разложения ИСГ- $HAuCl_4$ демонстрирует одну отчетливую стадию потери массы, в то время как ИСГ, насыщенное метиламином, демонстрирует более сложную картину деградации.

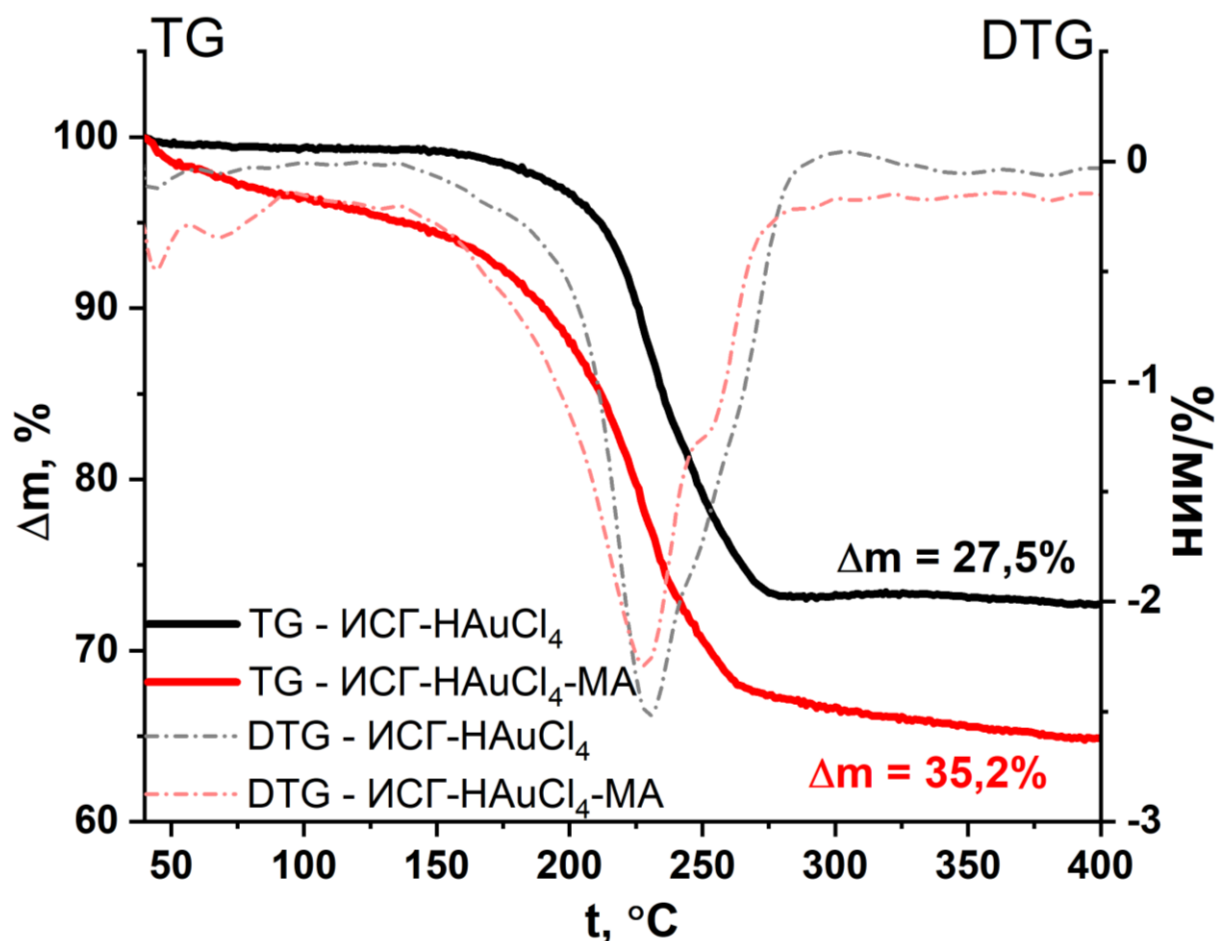
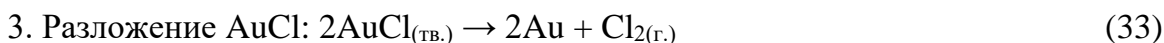
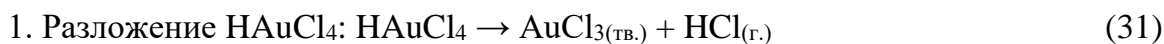


Рисунок 90 – Кривые ТГ и ДТГ ИСГ- HAuCl_4 и ИСГ- HAuCl_4 , насыщенного метиламином

Из сравнения кривых однозначно следует, что комплекс с метиламином начинает разлагаться раньше ($T_{\Delta m=3\%} = 82\text{ }^\circ\text{C}$), чем исходное ИСГ ($T_{\Delta m=3\%} = 197\text{ }^\circ\text{C}$), что связано с его более низкой термической устойчивостью. На ТГ-кривой ИСГ- HAuCl_4 присутствует только одна выраженная ступенька потери массы, которой соответствует максимум на кривой ДТГ при $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$. Согласно [224] при температурах близких к $230\text{ }^\circ\text{C}$ могут последовательно протекать следующие реакции, связанные с разложением тетрахлороаурата водорода:



Таким образом, около $230\text{ }^\circ\text{C}$ происходит как разложение ИСГ- HAuCl_4 , так и разложение деинтеркалирующегося хлорида золота с образованием газообразных HCl и Cl_2 .

На TG-кривой ИСГ- HAuCl_4 -МА кроме аналогичного максимума на кривой DTG при 228 °C, присутствуют два небольших максимума до 100 °C, которым отвечает удаление связанного в комплекс метиламина.

В случае разложения ИСГ- HAuCl_4 изменение массы ($\Delta m_{\text{ИСГ}}$) равняется 27,5%, а в случае разложения комплекса $\Delta m_{\text{комп.}} = 35,2\%$. Если принять, что в обоих случаях процесс приводит к образованию чистого золота на поверхности графита, то от исходных соединений $\text{C}_{23}\text{HAuCl}_4$ и $\text{C}_{23}\text{HAuCl}_4 \cdot 2,7\text{CH}_3\text{NH}_2$ должно остаться $23\text{C} + \text{Au}$. В таком случае потеря массы ИСГ должна равняться $\Delta m'_{\text{ИСГ}} = 23,4\%$, а $\Delta m'_{\text{комп.}} = 32,6\%$. Экспериментальные значения достаточно неплохо совпадают с расчетными, а их небольшое расхождение можно объяснить погрешностями используемых методов.

Для выяснения механизма деинтеркаляции была проведена *in situ* съемка расширения частиц ИСГ на оптическом микроскопе при нагреве. Несколько частиц порошка ИСГ- HAuCl_4 и ИСГ- HAuCl_4 -МА были нанесены на подогреваемую подложку. Скорость нагрева составляла приблизительно 50 °C/мин и контролировалась с помощью термопары, встроенной в столик микроскопа. Весь процесс термического расширения регистрировался с помощью цифровой системы визуализации микроскопа.

Наблюдения, проведенные с помощью оптической микроскопии (рисунок 91), демонстрируют различное поведение ИСГ при нагреве. Частицы ИСГ- HAuCl_4 -МА начинают расширяться при температуре $\approx 60\text{--}100$ °C, в то время как с частицами ИСГ- HAuCl_4 не происходит никаких видимых изменений вплоть до температуры 190–200 °C. Полное расширение происходит при 280 °C, превращая исходные плоские чешуйки интеркалированного графита в удлиненные червеобразные частицы ТРГ с нанесенным металлом. Эти визуальные результаты хорошо коррелируют с термогравиметрическими данными. Обработка метиламином способствует снижению температуры начала терморасширения ИСГ.

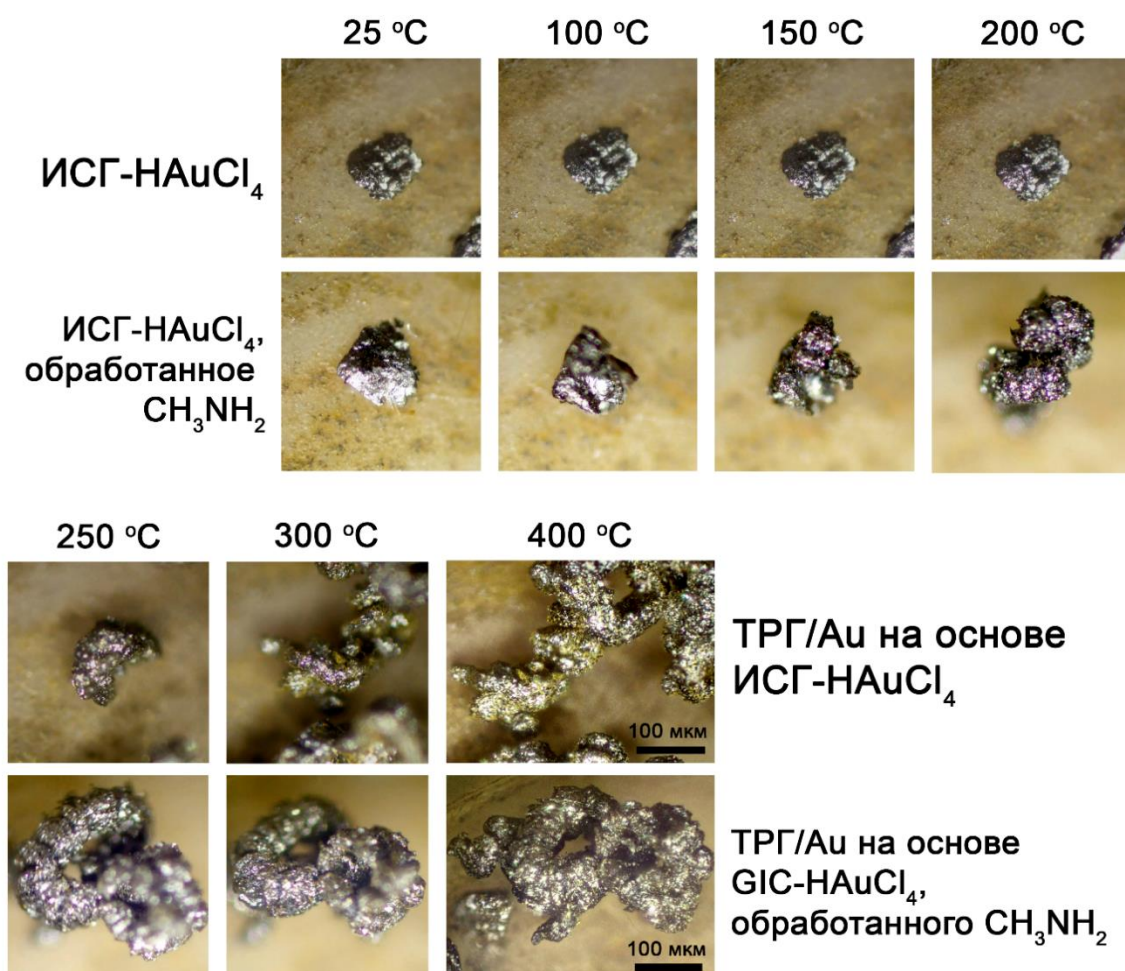


Рисунок 91 – Оптические изображения ИСГ- HAuCl_4 и ИСГ- HAuCl_4 -МА на различных стадиях термообработки

Из каждого ИСГ- H_xMCl_y и ИСГ- H_xMCl_y -МА было получено по 4 образца ТРГ (2 на воздухе при 700 и 900 °C и 2 в азоте при тех же температурах). Терморасширение на воздухе проводилось в муфельной печи, а для создания инертной атмосферы – в специальном кварцевом реакторе при постоянной продувке азотом. По данным РФА фазовый состав золотосодержащего ТРГ не зависит от условий его получения и представлен только металлическим золотом и графитом (**рисунок 92**).

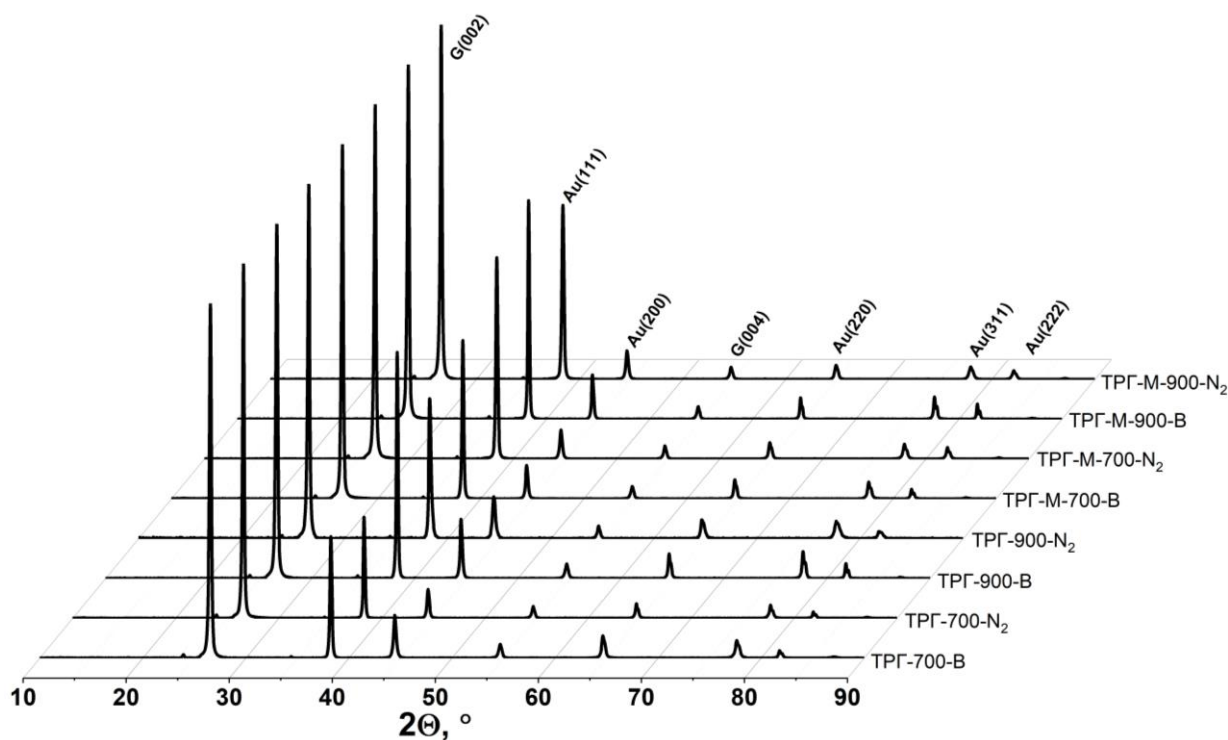


Рисунок 92 – Дифрактограммы ТРГ, полученных из ИСГ- HAuCl_4 и ИСГ- HAuCl_4 -МА в различных условиях (буква «М» указывает на то, что терморасширению подвергалось ИСГ, насыщенное метиламином, число указывает температуру терморасширения, «В» (воздух) или « N_2 » (азот) – среду

Аналогичные результаты были получены и при терморасширении ИСГ с платиносодержащим прекурсором (**рисунок 93**).

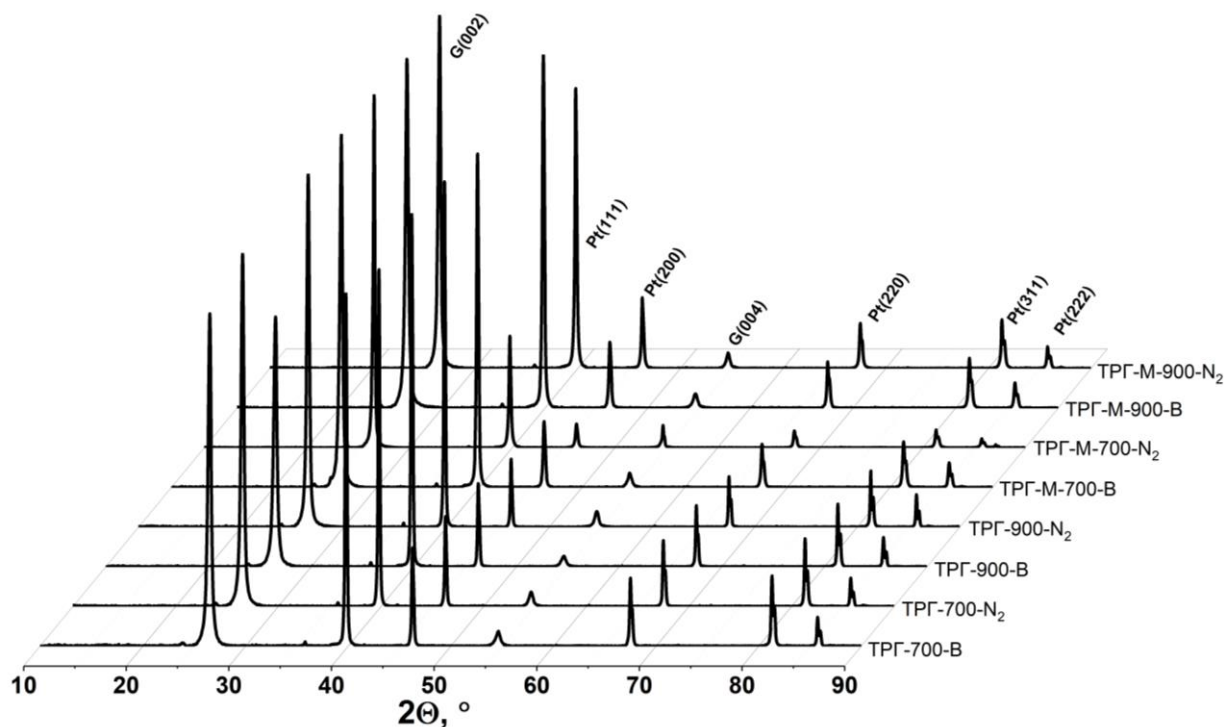


Рисунок 93 – Дифрактограммы ТРГ, полученных из ИСГ- H_2PtCl_6 и ИСГ- H_2PtCl_6 -МА в различных условиях

Наличие/отсутствие метиламина, температура терморасширения и среда вспенивания – факторы, которые, как мы предполагали, могли бы сказаться как на структуре-свойствах самого ТРГ, так и на морфологии и размерах частиц металла на его поверхности. Насыпные плотности полученных ТРГ и содержание металла, определенное гравиметрически приведены в **таблице 26**.

Таблица 26.

Макрохарактеристики ТРГ, полученных на основе ИСГ- HAuCl_4 и ИСГ- H_2PtCl_6 и их комплексов с метиламином в различных условиях.

Образец	$d_{\text{ТРГ}}^*$, г/л	ω_{Me}^{**} , % масс.	$d'_{\text{ТРГ}}^{**}$, г/л
ТРГ-Au-700-B	12,7	46,4	6,9
ТРГ-Au-700-N ₂	18,7	46,0	10,0
ТРГ-Au-900-B	9,0	48,4	4,8
ТРГ-Au-900-N ₂	13,1	47,1	6,8
ТРГ-Au-M-700-B	4,9	47,4	2,6
ТРГ-Au-M-700-N ₂	7,8	46,6	4,1
ТРГ-Au-M-900-B	4,1	48,1	2,2
ТРГ-Au-M-900-N ₂	6,3	47,5	3,3
ТРГ-Pt-700-B	5,2	33,1	3,5
ТРГ-Pt-700-N ₂	6,0	32,4	4,1
ТРГ-Pt-900-B	4,9	35,2	3,2
ТРГ-Pt-900-N ₂	5,2	34,0	3,4
ТРГ-Pt-M-700-B	3,0	32,8	2,0
ТРГ-Pt-M-700-N ₂	4,1	31,0	2,8
ТРГ-Pt-M-900-B	3,5	36,7	2,2
ТРГ-Pt-M-900-N ₂	4,1	31,0	2,8

* – погрешность при определении насыпной плотности ТРГ составляет ± 1 г/л;

** – $d'_{\text{ТРГ}} = (1 - \omega_{\text{Au}}) \cdot d_{\text{ТРГ}}$ – насыпная плотность, пересчитанная на чистый ТРГ.

Из полученных данных следует, что ТРГ с меньшей насыпной плотностью образуется при:

а) более высокой температуре, что связано с возникновением большего диспергирующего давления;

б) терморасширении насыщенного метиламином ИСГ, что объясняется наличием в межкристаллитном/межслоевом пространстве ИСГ связанного метиламина, который в ходе термоудара вносит свой вклад в увеличение диспергирующего давления, причем эффект от наличия метиламина оказывается выше, чем просто от повышения температуры;

в) проведении процесса на воздухе, хотя это не зависит напрямую от самой атмосферы вспенивания, а связано с невозможностью организовать в специальном реакторе, продуваемом азотом такой же эффективный термоудар, как в муфельной печи;

г) терморасширении ИСГ- H_2PtCl_6 за счет большего количества газообразных продуктов на единицу массы ИСГ, выделяющихся при терморасширении.

Состав ТРГ практически не зависит от условий его получения, однако при проведении процесса на воздухе успевает окислиться часть углерода ТРГ, поэтому соотношение углерод : металл несколько увеличивается в пользу последнего.

На СЭМ-изображении чешуйки ТРГ (**рисунок 94**) хорошо заметна ее характерная червеобразная структура. Металл распределен равномерно по всей поверхности частицы, что особенно заметно при получении изображения с детектора обратнорассеянных электронов (**правая часть рисунка 94**). По данным EDX-анализа элементный состав поверхности ТРГ представлен только углеродом, кислородом и золотом.

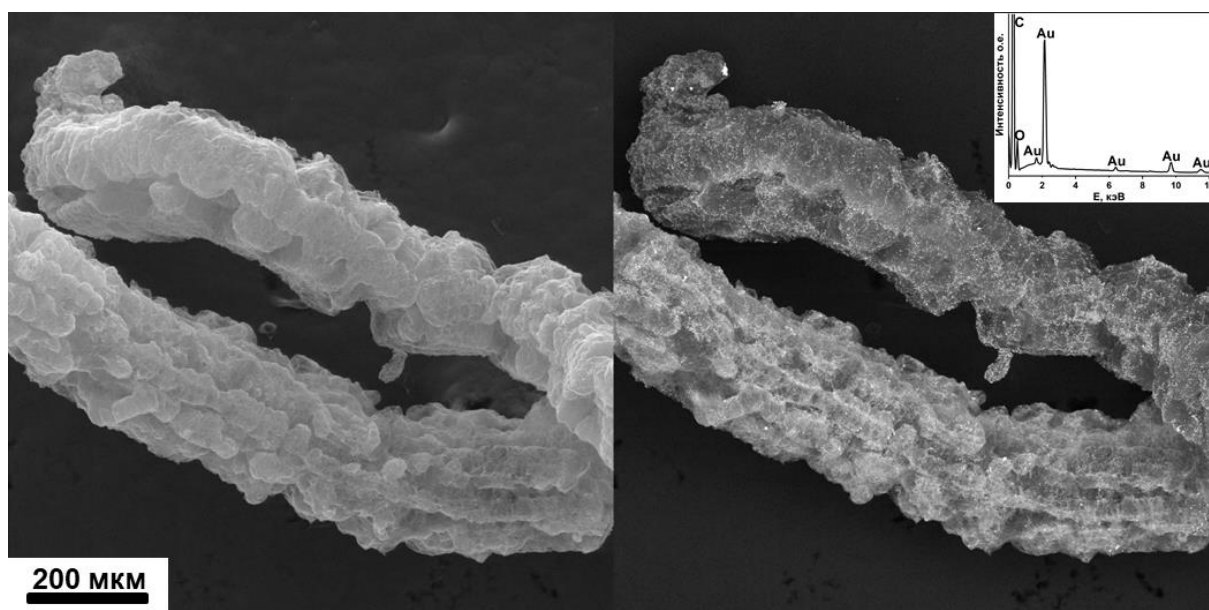


Рисунок 94 – СЭМ-изображение чешуйки ТРГ (ТРГ-Au-M-900-B), полученная в двух режимах съемки (SE – слева и BSE – справа), а также EDX-спектр участка поверхности частицы

Для определения среднего размера частиц металла для каждого из 8-ми образцов золотосодержащего ТРГ было сделано по 5 СЭМ-изображений, аналогичных тому, которое представлено на **рисунке 95** слева. Для 10 частиц золота на каждом СЭМ-изображении был оценен их размер и на этом основании

рассчитан их средний диаметр. Для одного из 5 СЭМ-изображений (**правая часть рисунка 95**) был произведен расчет площади, занимаемой частицами золота, подсчитано их количество и в предположении о том, что все частицы имеют сферическую форму, был рассчитан их средний диаметр.

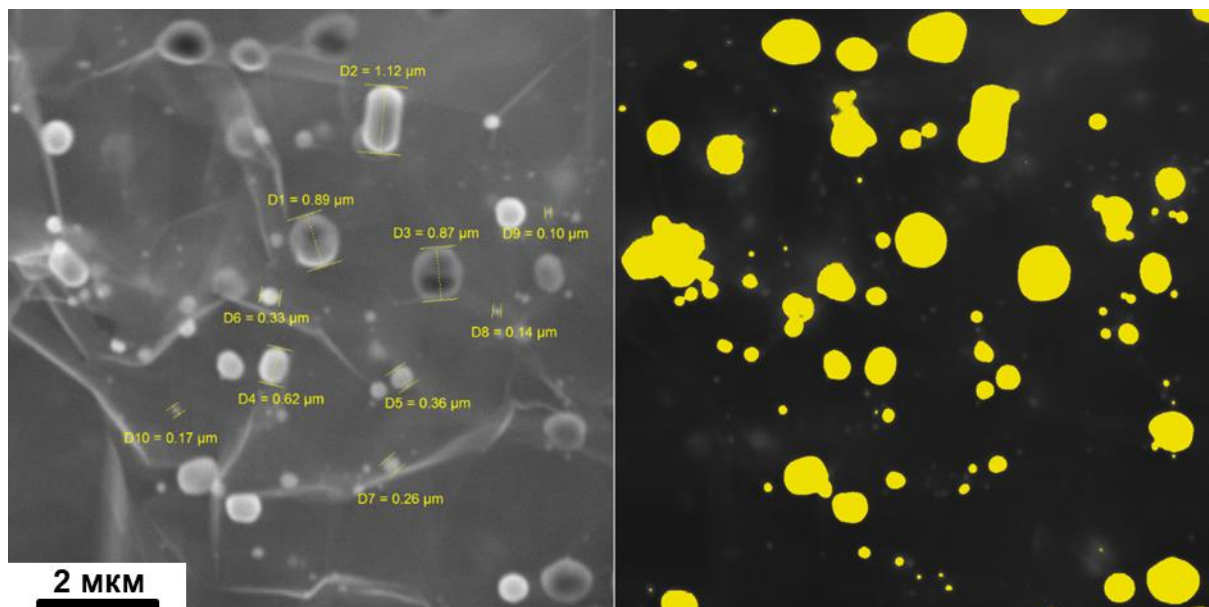


Рисунок 95. Слева – СЭМ-изображение поверхности чешуйки ТРГ (ТРГ-Аu-М-900-В), на которой отмечены размеры частиц золота. Справа – результат компьютерной обработки СЭМ-изображения, на основании которого рассчитана площадь, занимаемая частицами золота

Результаты по обоим методам определения среднего диаметра частиц золота приведены в **таблице 27**.

Таблица 27.
Результаты определения размера частиц золота на ТРГ

Образец	По среднему, мкм	Через площадь, $\pm 10\%$ мкм
ТРГ-Аu-700-В	$0,38 \pm 0,20$	0,39
ТРГ-Аu-700- N_2	$0,52 \pm 0,26$	0,42
ТРГ-Аu-900-В	$0,37 \pm 0,16$	0,38
ТРГ-Аu-900- N_2	$0,45 \pm 0,19$	0,45
ТРГ-Аu-М-700-В	$0,36 \pm 0,23$	0,25
ТРГ-Аu-М-700- N_2	$0,48 \pm 0,22$	0,44
ТРГ-Аu-М-900-В	$0,38 \pm 0,30$	0,41
ТРГ-Аu-М-900- N_2	$0,41 \pm 0,21$	0,31

Результаты по двум методам достаточно неплохо соотносятся между собой. Высокий разброс значений при определении размеров «по среднему» связан со значительной дисперсностью системы. На СЭМ-изображении (**Рисунок 95**)

хорошо видно наличие частиц как микронного и около микронного размера, так и частиц с размерами порядка 0,1 мкм и меньше.

По-видимому, температура и наличие дополнительного терморасширяющего агента не сказываются на размерах частиц золота. Влияние среды вспенивания прослеживается лучше, но опять же связано скорее с невозможностью организовать в реакторе, продуваемом азотом, такой же эффективный термоудар, как при вспенивании на воздухе.

Как золото, так и платина на поверхности ТРГ представлена в виде индивидуальных частиц размерами до 1 мкм (рисунок 96 а, б, д, е). Методом ПЭМ показано, что данные металлы представлены и в виде наночастиц размерами от нескольких десятков до единиц нанометров (рисунок 96 в, г, ж, з).

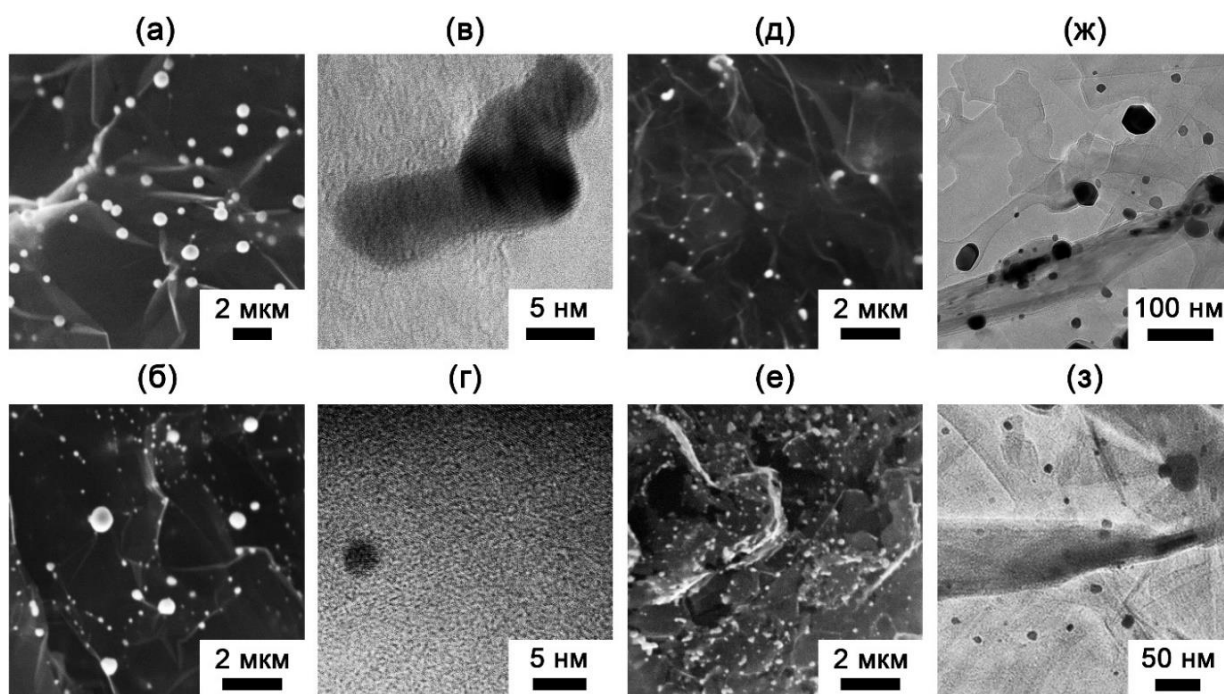


Рисунок 96 – Изображения СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) образцов ТРГ с частицами золота; изображения СЭМ (д, е) и ПЭМ (ж, з) образцов ТРГ с частицами платины

Таким образом, представленный подход позволяет получить низкоплотный композит ТРГ с наночастицами золота и платины.

4. Основные результаты и выводы

1. Разработаны новые способы получения терморасширенного графита (ТРГ) с нанесенными на его поверхность микро- и ультрадисперсными частицами металлов (Fe, Co, Ni, Au, Pt) и сплавов с железом, включающие термообработку в инертной атмосфере в режиме термоудара смеси окисленного графита, нитрата соответствующего металла и меламина, либо терморасширение интеркалированных соединений графита (ИСГ) с хлоридами металлов, обработанных жидким аммиаком и алкиламинами.

2. Показано, что при термообработке в инертной атмосфере смеси окисленного графита, нитрата железа (III) и меламина образуются микродисперсные частицы, содержащие ферромагнитное α -железо (до 90 масс.%). При использовании нитратов кобальта (II) и никеля (II) также образуются соответствующие индивидуальные металлы, а при терморасширении их смесей с нитратом железа (III) металлсодержащая фаза представляет собой твердые растворы внедрения металлов.

3. Показано, что обработка интеркалированных соединений графита с FeCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 жидким аммиаком, приводит к образованию аммиачного комплекса в составе ИСГ, который при термообработке в инертной атмосфере разлагается с образованием микро- и ультрадисперсных частиц, содержащих ферромагнитные α -железо, кобальт и никель. Установлено, что при обработке ИСГ- FeCl_3 метиламином с последующей термообработкой образуется смесь α -железа и карбида железа.

4. Установлено, что при интеркаливании графита FeCl_3 в смеси с CoCl_2 или NiCl_2 , происходит совнедрение хлоридов, при этом интеркалированный FeCl_3 восстанавливается до FeCl_2 . Тройные ИСГ при их обработке жидкими аммиаком или метиламином также образуют комплексы, при термообработке которых в инертной атмосфере возможно получение низкоплотных композитов, металлсодержащая фаза которых представлена твердыми растворами кобальта в железе или железа в никеле.

5. Показано, что ИСГ с HAuCl_4 и H_2PtCl_6 образуют ТРГ, содержащий частицы золота и платины с размером от нескольких сотен до нескольких единиц нанометров, а после обработки данных ИСГ метиламином, образующийся аддукт

способен к термическому расширению при более низких температурах, которое приводит к образованию более низкоплотного ТРГ с меньшими размерами частиц металла на его поверхности.

6. Продемонстрированные в работе инновационные методики позволяют получать ТРГ с нанесенными на его поверхность частицами металлической фазы, размер которых находится в диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Полученный ТРГ с металлами обладает высокой намагниченностью насыщения до 80 эме/г и низкой насыпной плотностью до 3-5 г/л. Продемонстрирована принципиальная возможность получения ТРГ с частицами нанесенной металлической фазой по схеме, в которой стадия терморасширения совмещена со стадией восстановления металлсодержащей фазы.

Список цитируемой литературы

1. Falcao E.H., Wudl F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond // J of Chemical Tech & Biotech. 2007. Т. 82, № 6. С. 524–531.
2. Liu Y. и др. Elemental superdoping of graphene and carbon nanotubes // Nat Commun. 2016. Т. 7, № 1. С. 10921.
3. Dimiev A.M., Tour J.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation // ACS Nano. 2014. Т. 8, № 3. С. 3060–3068.
4. Ivanov A.V. и др. Gas permeability of graphite foil prepared from exfoliated graphite with different microstructures // J Mater Sci. 2021. Т. 56, № 6. С. 4197–4211.
5. Sorokina N.E. и др. Acceptor-type graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them // Russ Chem Bull. 2005. Т. 54, № 8. С. 1749–1767.
6. Toyoda M. и др. Exfoliated graphite: room temperature exfoliation and their applications // Carbon Lett. 2023. Т. 33, № 2. С. 335–362.
7. Lutfullin M.A. и др. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases // Carbon. 2014. Т. 66. С. 417–425.
8. Yao Y. и др. Sandwich-like sulfur-free expanded graphite/CoNi hybrids and their synergistic enhancement of microwave absorption // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Т. 862. С. 158005.
9. Zhao J. и др. Carbon nanotube growth in the pores of expanded graphite by chemical vapor deposition // Carbon. 2009. Т. 47, № 7. С. 1747–1751.
10. Asalieva E. и др. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst // Applied Catalysis A: General. 2020. Т. 601. С. 117639.
11. Mafa J.P., Mabuba N., Arotiba O.A. An Exfoliated Graphite Based Electrochemical Sensor for As(III) in Water // Electroanalysis. 2016. Т. 28, № 7. С. 1462–1469.
12. Qian W. и др. Exfoliated graphene-supported Pt and Pt-based alloys as electrocatalysts for direct methanol fuel cells // Carbon. 2013. Т. 52. С. 595–604.
13. Chourashiya M. и др. Low-cost graphite as durable support for Pt-based cathode electrocatalysts for proton exchange membrane based fuel cells // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Т. 43, № 52. С. 23275–23284.

14. Heimann R.B., Evsvukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization // Carbon. 1997. Т. 35. С. 1654–1658.
15. Shabalin I.L. Carbon (Graphene/Graphite) // Ultra-High Temperature Materials I: Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals / под ред. Shabalin I.L. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. С. 7–235.
16. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей // М.: Изд-во ЛКИ. 2008.
17. Колокольцев С.Н. Природные и искусственные углеродные материалы. Ленанд.
18. Уббелоде, А. Р., Льюис, Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Москва : Мир, 1965. 256 с.
19. Fialkov A.S. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, 1997.
20. Chung D.D.L. Carbon Materials: Science And Applications. World Scientific, 2019. 382 с.
21. Wang Z. и др. Application of purified kish flake graphite as a potential cathode material for high-performance aluminum ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Т. 954. С. 170197.
22. Zondlo J.W. - Graphite: Structure, Properties, and Applications // Graphite, Graphene, and Their Polymer Nanocomposites. CRC Press, 2012. 58 с.
23. Ruan J., Bhushan B. Frictional behavior of highly oriented pyrolytic graphite // Journal of Applied Physics. 1994. Т. 76, № 12. С. 8117–8120.
24. Oberlin A. Pyrocarbons // Carbon. 2002. Т. 40, № 1. С. 7–24.
25. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение. 1990.
26. Tandon D. и др. Surface topography of oxidized HOPG by scanning tunneling microscopy // Carbon. 1997. Т. 35, № 1. С. 35–44.
27. Howe J.P. Properties of Graphite // Journal of the American Ceramic Society. 1952. Т. 35, № 11. С. 275–283.
28. Walker P.L. Chemistry & Physics of Carbon: Volume 16. CRC Press, 2021. 346 с.
29. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноформы углерода. URSS.

30. Yang R.T., Wong C. Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite // The Journal of Chemical Physics. 1981. Т. 75, № 9. С. 4471–4476.
31. Шапранов В.В., Ярошенко А.П., Кучеренко В.А. Анодное окисление графита до меллитовой кислоты // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 9. С. 1130–1135.
32. Beck F., Jiang J., Krohn H. Potential oscillations during galvanostatic overoxidation of graphite in aqueous sulphuric acids // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1995. Т. 389, № 1. С. 161–165.
33. Watanabe N., Nakajima T., Touhara H. Graphite Fluorides. Elsevier, 2013. 276 с.
34. Evans E.L. и др. Kinetics of the formation of graphite oxide // Carbon. 1975. Т. 13, № 6. С. 461–464.
35. Jimenez P.S.V. Thermal decomposition of graphite oxidation products DSC studies of internal combustion of graphite oxide // Materials Research Bulletin. 1987. Т. 22, № 5. С. 601–608.
36. Dubois M. и др. Thermal exfoliation of fluorinated graphite // Carbon. 2014. Т. 77. С. 688–704.
37. Li M. и др. Chemical Intercalation of Layered Materials: From Structure Tailoring to Applications // Advanced Materials. 2024. Т. 36, № 37. С. 2312918.
38. Zhou J. и др. Layered Intercalation Materials // Advanced Materials. 2021. Т. 33, № 25. С. 2004557.
39. Chung D.D.L. Review Graphite // Journal of Materials Science. 2002. Т. 37, № 8. С. 1475–1489.
40. Hérolde A. Synthesis of graphite intercalation compounds // Chemical Physics of Intercalation / под ред. Legrand A.P., Flandrois S. Boston, MA: Springer US, 1987. С. 3–45.
41. Rüdorff W., Hofmann U. Über graphitsalze // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Wiley, 1938. Т. 238, № 1. С. 1–50.
42. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite Intercalation Compounds and Applications. Oxford University Press, 2003. 556 с.
43. Underhill C., Krapchev T., Dresselhaus M.S. Synthesis and characterization of high stage alkali metal donor compounds // Synthetic Metals. 1980. Т. 2, № 1–2. С. 47–55.

44. Pietronero L. и др. Charge Distribution in c Direction in Lamellar Graphite Acceptor Intercalation Compounds // *Phys. Rev. Lett.* 1978. Т. 41, № 11. С. 763–767.
45. Safran S.A., Hamann D.R. Electrostatic interactions and staging in graphite intercalation compounds // *Phys. Rev. B.* 1980. Т. 22, № 2. С. 606–612.
46. Solin S.A. The nature and structural properties of graphite intercalation compounds // *Adv. Chem. Phys.* 1982. Т. 49. С. 455–532.
47. Daumas N., Hérold A. Notes des Membres et Correspondants et Notes Présentées ou Transmises par Leurs Soins // *CR Acad. Sci. Ser. C.* 1969. Т. 268. С. 373–375.
48. Dzurus M.L., Hennig G.R. Graphite Compounds^{1,2} [Электронный ресурс] // ACS Publications. American Chemical Society, 2002. URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01562a012> (дата обращения: 16.11.2024).
49. Ebert L.B. Intercalation Compounds of Graphite // *Annual Review of Materials Research. Annual Reviews*, 1976. Т. 6, № Volume 6,. С. 181–211.
50. Prokopov O.I. и др. Peculiarities of Charge Transfer in Graphite Intercalation Compounds with Bromine and Iodine Chloride // *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications* / под ред. Fesenko O., Yatsenko L. Cham: Springer International Publishing, 2017. Т. 195. С. 771–787.
51. Iyo A. и др. Accelerated Lanthanide Intercalation into Graphite Catalyzed by Na // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2024. Т. 63, № 37. С. 17026–17031.
52. Zhou J. и др. Layered Intercalation Materials // *Advanced Materials*. 2021. Т. 33, № 25. С. 2004557.
53. Wang Z.D., Inagaki M. Intercalation of FeCl₃ into graphite films in molten salts // *Synthetic Metals*. 1991. Т. 44, № 2. С. 165–176.
54. Ren H. и др. Synthesis criterion for a metal chloride-graphite intercalation compound by a molten salt method // *New Carbon Materials*. 2009. Т. 24, № 1. С. 18–22.
55. Inagaki M. Intercalation reactions in molten salt systems // *Synthetic Metals*. 1989. Т. 34, № 1. С. 15–20.
56. Schäfer H., Nowitzki J. Quantitative chemische Transportexperimente mit CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ und Al₂Cl₆ als Komplexbildner und Transportmittel // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1979. Т. 457, № 1. С. 13–19.

57. Stumpp E. Chemistry of graphite intercalation compounds of the acceptor type // *Physica B+C*. 1981. Т. 105, № 1. С. 9–16.
58. Herold A. Les carbones par le groupe français d'étude des carbones: Sommaire. Masson Paris, 1965.
59. Сорокина Н.Е. и др. Интеркалированные соединения графита акцепторного типа и новые углеродные материалы на их основе // *Известия академии наук. Серия химическая. Автономная некоммерческая организация Издательство журнала Известия Академии ...*, 2005. № 8. С. 1699–1716.
60. Jiang Z., Alamgir M., Abraham K.M. The Electrochemical Intercalation of Li into Graphite in Li/Polymer Electrolyte/Graphite Cells // *J. Electrochem. Soc. IOP Publishing*, 1995. Т. 142, № 2. С. 333.
61. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E. Spontaneous and Electrochemical Intercalation of HNO_3 into Graphite // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. Taylor & Francis, 2000. Т. 340, № 1. С. 137–142.
62. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Intercalation of Graphite in the Ternary Systems $\text{C-HNO}_3\text{-R}$ ($\text{R} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$) // *Inorganic Materials*. 2002. Т. 38, № 6. С. 564–570.
63. Noel M., Santhanam R. Electrochemistry of graphite intercalation compounds // *Journal of Power Sources*. 1998. Т. 72, № 1. С. 53–65.
64. Hamwi A. и др. Chloride-fluoride-graphite ternary compounds: Preparation and characterization // *Carbon*. 1993. Т. 31, № 4. С. 623–628.
65. Suzuki M., Oguro I., Jinzaki Y. Magnetic phase transition of stage-1 ternary $\text{CoCl}_2\text{-FeCl}_3$ -graphite intercalation compound // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984. Т. 17, № 22. С. L575.
66. Inagaki M. и др. The synthesis of $\text{NiCl}_2\text{-FeCl}_3$ -graphite intercalation compounds // *Synthetic Metals*. 1987. Т. 20, № 1. С. 9–13.
67. Solin S.A., Zabel H. The physics of ternary graphite intercalation compounds // *Advances in Physics*. Taylor & Francis, 1988. Т. 37, № 2. С. 87–254.
68. Solin S.A. Ternary Graphite Intercalation Compounds // *Intercalation in Layered Materials* / под ред. Dresselhaus M.S. Boston, MA: Springer US, 1986. С. 291–300.

69. Chung D.D.L. A review of exfoliated graphite // *J Mater Sci.* 2016. T. 51, № 1. C. 554–568.
70. Sorokina N.E., Leshin V.S., Avdeev V.V. Electrochemical intercalation in the graphite- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-R}$ ($\text{R} = \text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}_3\text{PO}_4$) system // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2004. T. 65, № 2. C. 185–190.
71. Saidaminov M.I. и др. Effect of graphite nitrate exfoliation conditions on the released gas composition and properties of exfoliated graphite // *Inorg Mater.* 2013. T. 49, № 9. C. 883–888.
72. Forsman W.C. и др. Graphite intercalation chemistry: An interpretive review // *Synthetic Metals.* 1983. T. 5, № 2. C. 77–100.
73. Forsman W.C. и др. Chemistry of graphite intercalation by nitric acid // *Carbon.* 1978. T. 16, № 4. C. 269–271.
74. Touzain P. Orientation of nitric acid molecules in graphite nitrate // *Synthetic Metals.* 1979. T. 1, № 1. C. 3–11.
75. Shaked H., Pinto H., Melamud M. Low-temperature structure of a HNO_3 -graphite intercalated compound: A neutron-diffraction study // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1987. T. 35, № 2. C. 838–844.
76. Fuzellier H., Lelaurain M., Marêché J.F. The graphite nitrate compounds: Graphite- N_2O_5 system // *Synthetic Metals.* 1989. T. 34, № 1. C. 115–120.
77. Savoskin M.V. и др. New graphite nitrate derived intercalation compounds of higher thermal stability // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2006. T. 67, № 5. C. 1127–1131.
78. Fuzellier H., Melin J., Herold A. Une nouvelle variété de nitrate de graphite // *Materials Science and Engineering.* 1977. T. 31. C. 91–94.
79. Moreh R., Shahal O., Kimmel G. Orientation of nitrate molecules in graphite- HNO_3 residue compounds // *Phys. Rev. B.* 1986. T. 33, № 8. C. 5717–5720.
80. Spyrou K. и др. A novel route towards high quality fullerene-pillared graphene // *Carbon.* 2013. T. 61. C. 313–320.
81. Avdeev V.V. и др. Electrochemical study of the graphite- HNO_3 system // *Inorg Mater.* 2000. T. 36, № 3. C. 214–218.

82. Scharff P., Stumpp E. Electrochemical Study of the Intercalation Reactions of Perchloric and Nitric Acid // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1991. Т. 95, № 1. С. 58–61.
83. Jankovský O. и др. Concentration of Nitric Acid Strongly Influences Chemical Composition of Graphite Oxide // *Chemistry – A European Journal*. 2017. Т. 23, № 26. С. 6432–6440.
84. Scharff P. и др. Reversibility of the intercalation of nitric acid into graphite // *Carbon*. 1991. Т. 29, № 1. С. 31–37.
85. Авдеев В.В. и др. Синтез соединений внедрения графита с HNO_3 : 6 // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. Россия, Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», 1999. Т. 40, № 6. С. 422–425.
86. Sorokina N.E. и др. Synthesis of intercalation compounds in the graphite– HNO_3 – H_3PO_4 system // *Inorganic Materials*. 2001. Т. 37, № 6. С. 584–590.
87. Davydova A.A. и др. Synthesis and Properties of Graphite Nitrate Cointercalation Compounds with Carboxylic Acid Esters // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. Т. 66, № 3. С. 324–331.
88. Raksha E.V. и др. Triple graphite nitrate cointercalation compounds with acetic acid as precursors for thermally expanded graphite and carbon nanoparticles // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing*, 2021. Т. 2052, № 1. С. 012035.
89. Dunaev A.V. и др. Preparation, structure and reduction of graphite intercalation compounds with hexachloroplatinic acid // *Carbon*. 2008. Т. 46, № 5. С. 788–795.
90. Metrot A., Fischer J.E. Charge transfer reactions during anodic oxidation of graphite in H_2SO_4 // *Synthetic Metals*. 1981. Т. 3, № 3. С. 201–207.
91. Rimkute G. и др. Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid: 3 // *Crystals. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2022. Т. 12, № 3. С. 421.
92. Julietti R., Riley D. Determination of chlorine and sulphur in small samples of carbon and graphite // *Papers Read at the Conference. Society of Chemical Industry.*, 1965. Т. 2. С. 86.

93. Celzard A., Marêché J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite // *Progress in Materials Science*. 2005. T. 50, № 1. С. 93–179.
94. Zhang D. и др. Expanded Graphite-Based Materials for Supercapacitors: A Review: 3 // *Molecules*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. T. 27, № 3. С. 716.
95. Murugan P. и др. Recent trends in the applications of thermally expanded graphite for energy storage and sensors – a review // *Nanoscale Advances*. Royal Society of Chemistry, 2021. T. 3, № 22. С. 6294–6309.
96. Li L. и др. Application of expanded graphite-based materials for rechargeable batteries beyond lithium-ions // *Nanoscale*. The Royal Society of Chemistry, 2021. T. 13, № 46. С. 19291–19305.
97. Zhang D. и др. Synthesis of expanded graphite-based materials for application in lithium-based batteries // *Journal of Energy Storage*. 2023. T. 60. С. 106678.
98. Solfiti E., Berto F. A review on thermophysical properties of flexible graphite // *Procedia Structural Integrity*. 2020. T. 26. С. 187–198.
99. Solfiti E., Berto F. Mechanical properties of flexible graphite: review // *Procedia Structural Integrity*. 2020. T. 25. С. 420–429.
100. Wei X.H. и др. Mechanical, electrical, thermal performances and structure characteristics of flexible graphite sheets // *J Mater Sci*. 2010. T. 45, № 9. С. 2449–2455.
101. Kartel M.T. и др. Expanded graphite as the best sorbent for hydrocarbons // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci*. IOP Publishing, 2023. T. 1126, № 1. С. 012025.
102. Li L.X. и др. Research Progress and Development of Expanded Graphite in Water Pollution Control // *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications Ltd, 2013. T. 777. С. 43–46.
103. Elbidi M. и др. The potential of thermally expanded graphite in oil sorption applications // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 2024. T. 14, № 23. С. 16466–16485.
104. Chung D.D.L. A perspective on electromagnetic interference shielding materials comprising exfoliated graphite // *Carbon*. 2024. T. 216. С. 118569.

105. Orellana J. и др. Polymer-Assisted Graphite Exfoliation: Advancing Nanostructure Preparation and Multifunctional Composites: 16 // Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2024. Т. 16, № 16. С. 2273.
106. Inagaki M. Graphite-nitrate residue compound with a smaller interlayer spacing than graphite // Carbon. Elsevier BV, 1967. Т. 5, № 3. С. 317–318.
107. Yakovlev A.V. и др. Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use // Russ J Appl Chem. 2006. Т. 79, № 11. С. 1741–1751.
108. Ivanov A.V. и др. The effect of carbamide on the composition of gas phase formed upon thermal destruction of graphite nitrate // Russ Chem Bull. 2016. Т. 65, № 1. С. 282–286.
109. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Avdeev V.V. Expandable graphite modification by boric acid // Journal of Materials Research. 2012. Т. 27, № 7. С. 1054–1059.
110. Шорникова (RU) О.Н. и др. Способ получения графитовой фольги: пат. RU2416586C1 USA. 2011.
111. Wang Z.-D., Inagaki M. Kinetics of Intercalation of CuCl_2 into Graphite // 炭素. 1990. Т. 1990, № 145. С. 243–249.
112. Inagaki M. и др. Synthesis, structure and stability of MoCl_5 -graphite intercalation compounds // International Journal of Inorganic Materials. 1999. Т. 1, № 1. С. 39–45.
113. Kurihara M. и др. Cathodic Behavior of WCl_6 -Graphite Intercalation Compound in Non-aqueous Solutions of Lithium Cells // 炭素. 1994. Т. 1994, № 165. С. 275–281.
114. Ishii T. и др. c-Axis Compressibility and Thermal Expansion of Gold Trichloride-Graphite Intercalation Compounds (AuCl_3 -GICs) // J. Phys. Soc. Jpn. The Physical Society of Japan, 1995. Т. 64, № 12. С. 4748–4758.
115. Furdin G. и др. Insertion du chlore dans le graphite // Carbon. 1979. Т. 17, № 4. С. 329–333.
116. Stumpp E. The intercalation of metal chlorides and bromides into graphite // Materials Science and Engineering. 1977. Т. 31. С. 53–59.
117. Физико-химические свойства графита и его соединений - И. Г. Черныш, И. И. Карпов, Г. П. Приходько, В. М. Шай; [отв. ред. А. А. Чуйко]; АН УССР, Институт химии поверхности. 1990.

118. Suzuki M. и др. Structural and magnetic properties of random mixture graphite intercalation compounds // *Journal of Materials Research*. 1990. Т. 5, № 2. С. 422–434.
119. Mizutani Y. и др. Bi-intercalation of H_2SO_4 into stages 4–6 FeCl_3 –graphite intercalation compounds // *Journal of Materials Research*. 1993. Т. 8, № 7. С. 1586–1595.
120. Рабинович В.Л., Хавин З.Я. Краткий химический справочник/ 3-е изд., перераб. и доп. // Л.: Химия, -1991.-432 с. 2011.
121. Tilquin J.-Y. и др. Intercalation of CoCl_2 into graphite: Mixing method vs molten salt method // *Carbon*. 1997. Т. 35, № 2. С. 299–306.
122. Skowroński J.M., Rozmanowski T., Krawczyk P. Enhancement of electrochemical hydrogen storage in NiCl_2 – FeCl_3 – PdCl_2 –graphite intercalation compound effected by chemical exfoliation // *Applied Surface Science*. 2013. Т. 275. С. 282–288.
123. Yang L. и др. Formation Process of FeCl_3 – NiCl_2 –Graphite Intercalation Compounds // *J. of Materi Eng and Perform*. 2012. Т. 21, № 3. С. 339–344.
124. Fu W. и др. Low-temperature exfoliation of multilayer-graphene material from FeCl_3 and CH_3NO_2 co-intercalated graphite compound // *Chem. Commun. The Royal Society of Chemistry*, 2011. Т. 47, № 18. С. 5265–5267.
125. Hooley J.G. The effect of flake thickness on the intercalation of graphite // *Carbon*. 1972. Т. 10, № 2. С. 155–163.
126. Tanaike O., Hoshino Y., Inagaki M. Different reactivity of carbon materials for intercalation of iron chloride in its nitromethane solution // *Synthetic Metals*. 1999. Т. 99, № 2. С. 105–110.
127. Lalancette J.M., Roy L., Lafontaine J. Metals intercalated in graphite. IV. Intercalation from CCl_4 solution and extraction of intercalated species // *Can. J. Chem. NRC Research Press*, 1976. Т. 54, № 15. С. 2505–2508.
128. Soneda Y., Inagaki M. Conditions for the Formation of a New Type of Graphite Intercalation Compounds with FeCl_3 in Chloroform // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 1992. Т. 610, № 4. С. 157–162.
129. Billaud D., El Haouari A., Gerardin R. Synthesis and characterization of ternary FeCl_4^- – CH_3NO_2 –graphite intercalation compounds // *Synthetic Metals*. 1989. Т. 29, № 2. С. 241–246.

130. Dunaev A.V. и др. Electrochemical behavior of graphite in nonaqueous FeCl_3 solutions // *Inorg Mater.* 2005. Т. 41, № 2. С. 127–132.
131. Kang F. и др. Electrochemical synthesis and characterization of ferric chloride-graphite intercalation compounds in aqueous solution // *Carbon.* 1998. Т. 36, № 4. С. 383–390.
132. Selig H., Ebert L.B. Graphite Intercalation Compounds // *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry.* 1980. Т. 23. С. 281–327.
133. Hennig G.R. Interstitial Compounds of Graphite // *Progress in Inorganic Chemistry.* John Wiley & Sons, Ltd, 1959. С. 125–205.
134. Новиков Ю.Н. и др. Получение, структура и спектры ЯГР слоистых соединений графита с хлоридами железа // *ЖСХ.* 1970. Т. 11. № 6. С. 1039–1047.
135. Metz W., Schoppen G. Zur wirkung von zusatzstoffen bei der bildung von geordneten graphit- FeCl_3 -einlagerungsverbindungen // *Carbon.* 1978. Т. 16, № 5. С. 303–307.
136. Evans E.L., Thomas J.M. Ultramicrostructural characteristics of some intercalates of graphite: An electron microscopic study // *Journal of Solid State Chemistry.* 1975. Т. 14, № 1. С. 99–111.
137. Cowley J.M., Ibers J.A. The structures of some ferric chloride-graphite compounds // *Acta Crystallographica.* 1956. Т. 9, № 5. С. 421–431.
138. Rüdorff W., Schulz H. Über die Einlagerung von Ferrichlorid in das Gitter von Graphit // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1940. Т. 245, № 2. С. 121–156.
139. Wei-Bang L. и др. Geometric and electronic properties on stage-1 FeCl_3 -graphite intercalation compounds // arXiv preprint arXiv: 2012.14648. – 2020.
140. Caswell N., Solin S.A. Vibrational excitations of pure FeCl_3 and graphite intercalated with ferric chloride // *Solid State Communications.* 1978. Т. 27, № 10. С. 961–967.
141. Krapchev T., Ogilvie R., Dresselhaus M.S. The effect of intercalation on the lattice constants of graphite // *Carbon.* 1982. Т. 20, № 4. С. 331–337.
142. Wang L. и др. Ferric chloride-Graphite Intercalation Compounds as Anode Materials for Li-ion Batteries // *ChemSusChem.* John Wiley & Sons, Ltd, 2014. Т. 7, № 1. С. 87–91.

143. Herein D., Braun T., Schlögl R. On the nature of the so-called iron-graphite // Carbon. 1997. T. 35, № 1. C. 17–29.
144. Hooley J.G., Soniassy R.N. The effect of flake size on the composition of graphite ferric chloride // Carbon. 1970. T. 8, № 2. C. 191–196.
145. Knappwost A., Grigutsch F.D. Zur Struktur der Graphit-Eisen(III) chlorid-Einlagerungsverbindungen // Zeitschrift Naturforschung Teil A. 1969. T. 24. C. 601–606.
146. Lutfullin M.A. и др. Interaction of FeCl_3 -intercalated graphite with intercalants of different strengths // Inorg Mater. 2014. T. 50, № 1. C. 29–34.
147. Urbaniak J., Skowroński J.M., Olejnik B. Preparation of Fe_2O_3 -exfoliated graphite composite and its electrochemical properties investigated in alkaline solution // J Solid State Electrochem. 2010. T. 14, № 9. C. 1629–1635.
148. Соложенко В.Л. Физико-химические свойства слоистых соединений графита с хлоридами железа (III), олова (IV) и титана (IV): PhD Thesis. М.: 1984.
149. Ephraim F., Millmann S. Über die Natur der Nebenvalenzen. XIV. Der Einfluß der Wertigkeit auf die Nebenvalenz-Energie // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. WILEY-VCH Verlag Berlin, 1917. T. 50, № 1. C. 529–541.
150. Cotton S.A. Some aspects of the coordination chemistry of iron(III) // Coordination Chemistry Reviews. 1972. T. 8, № 3. C. 185–223.
151. Cotton S.A. Iron(III) chloride and its coordination chemistry // Journal of Coordination Chemistry. Taylor & Francis, 2018. T. 71, № 21. C. 3415–3443.
152. Еßmann R. и др. Isotype Strukturen einiger Hexaamminmetall(II)-halogenide von 3d-Metallen: $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ und $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1996. T. 622, № 7. C. 1161–1166.
153. Atifi A.E., Touzain P., Mathonnet P. Etude du couple composé d'insertion du graphite-chlorure de manganèse/ammoniac pour le stockage chimique de la chaleur // Rev. Phys. Appl. (Paris). Société Française de Physique, 1986. T. 21, № 10. C. 603–607.
154. Moundanga-Iniamy M., Touzain P. The Reaction between Ammonia and Magnesium Chloride Graphite Intercalation Compounds // Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 1992. T. 91–93. C. 823–828.

155. Stumpp E., Ehrhardt C. Reaction of Metal Chloride Graphite Intercalation Compounds with Ammonia // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. Taylor & Francis, 1994. T. 245, № 1. С. 237–242.
156. House D.A. Ammonia & N-Donor Ligands // *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
157. Ujihara M. и др. Massive-exfoliation of magnetic graphene from acceptor-type GIC by long-chain alkyl amine // *J. Mater. Chem. A. The Royal Society of Chemistry*, 2014. T. 2, № 12. С. 4244–4250.
158. Stumpp E. From Iron Chloride to Metal Nitrate GICs. Recent Synthetic Developments in GIC Chemistry // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 1992. T. 91–93. С. 1–9.
159. Ishil T. и др. Electronic Structure and Transport Properties of AuCl_3 -GIC // *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*. Taylor & Francis, 1994. T. 245, № 1. С. 1–6.
160. Datars W.R., Marchesan D., Ummat P.K. Electronic properties of chloride acceptor graphite intercalation compounds with AuCl_3 // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1996. T. 57, № 6. С. 791–794.
161. Vangelisti R., Herold A. Observations macroscopiques et microscopiques des produits d'insertion du graphite avec le trichlorure d'or // *Carbon*. 1977. T. 15, № 5. С. 327–333.
162. Soden M. и др. Preparation and Structural Characterization of Platinum Nanosheets Intercalated between Graphite Powder with High Surface Area // *Catalysis Today*. 2021. T. 375. С. 48–55.
163. Boeck A., Rüdorff W. Graphit-hexachloroplatinat(IV) und Platin(IV)-chlorid-Graphit. Übergang eines Graphitsalzes in eine Metallchlorid-Graphitverbindung // *Zeitschrift anorg allg chemie*. 1972. T. 392, № 3. С. 236–240.
164. Александр Вячеславович Дунаев. Слоистые углеродные матрицы с наночастицами металлов: получение и свойства: PhD Thesis. М.: 2010.
165. Sorokina N.E. и др. Acceptor-type graphite intercalation compounds and new carbon materials based on them // *Russ Chem Bull*. 2005. T. 54, № 8. С. 1749–1767.

166. Vinh N.H. и др. Magnetic NiFe₂O₄/Exfoliated Graphite as an Efficient Sorbent for Oils and Organic Pollutants // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2018. Т. 18, № 10. С. 6859–6866.
167. Wang G. и др. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution // *Desalination*. 2010. Т. 263, № 1. С. 183–188.
168. Xu Z. и др. Dispersion of iron nano-particles on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiation // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Т. 322, № 20. С. 3084–3087.
169. Sreedeviamma Dijith K. и др. Polyol derived Ni and NiFe alloys for effective shielding of electromagnetic interference // *Materials Chemistry Frontiers*. Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 2, № 10. С. 1829–1841.
170. Zhang H. и др. Synthesis of nanoscale zero-valent iron supported on exfoliated graphite for removal of nitrate // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. Т. 16. С. s345–s349.
171. Cai X. и др. Nanoscale zero-valent iron loaded vermiform expanded graphite for the removal of Cr (VI) from aqueous solution // *Royal Society Open Science*. The Royal Society, 2021.
172. Zheng G. и др. Expanded graphite decorated with PdO@C nanoparticles for individual and simultaneous sensing of multiple phenols // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Т. 291. С. 362–368.
173. Asalieva E. и др. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2020. Т. 601. С. 117639.
174. Дунаев (RU) А.В. и др. Способ изготовления каталитически активного слоя газодиффузионного электрода: пат. RU2332752C1 USA. 2008.
175. Yao Y. и др. Sandwich-like sulfur-free expanded graphite/CoNi hybrids and their synergistic enhancement of microwave absorption // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Т. 862. С. 158005.
176. Zhao Y. и др. Distinctly enhanced permeability and excellent microwave absorption of expanded graphite/Fe₃O₄ nanoring composites // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry, 2017. Т. 7, № 19. С. 11561–11567.

177. Tuan Nguyen H.D. и др. The Preparation and Characterization of MnFe_2O_4 -Decorated Expanded Graphite for Removal of Heavy Oils from Water: 12 // Materials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2019. Т. 12, № 12. С. 1913.
178. Pavlova J.A. и др. Two-stage preparation of magnetic sorbent based on exfoliated graphite with ferrite phases for sorption of oil and liquid hydrocarbons from the water surface // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2018. Т. 116. С. 299–305.
179. Иванов А.В. и др. Способ получения сорбента на основе термически расширенного графита и сорбент: пат. RU2652704C1 USA. 2018.
180. Lutfullin M.A. и др. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases // Carbon. 2014. Т. 66. С. 417–425.
181. Dunaev A.V. и др. Conversion of graphite intercalation compounds to carbon materials containing polymetallic nanoparticles // Inorg Mater. 2010. Т. 46, № 10. С. 1084–1089.
182. Takeuchi K. и др. Oil sorption by exfoliated graphite from dilute oil–water emulsion for practical applications in produced water treatments // Journal of Water Process Engineering. 2015. Т. 8. С. 91–98.
183. Lutfullin M. и др. The peculiarities of reduction of iron (III) oxides deposited on expanded graphite // Journal of Materials Research. 2014. Т. 29, № 2. С. 252–259.
184. Wei B. и др. Study on reduction mechanism of Fe_2O_3 by NH_3 under SNCR condition // Fuel. 2019. Т. 255. С. 115814.
185. Wang D. и др. Analysis of urea pyrolysis in 132.5–190 °C // Fuel. 2019. Т. 242. С. 62–67.
186. Liu X., Hao J., Gaan S. Recent studies on the decomposition and strategies of smoke and toxicity suppression for polyurethane based materials // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 2016. Т. 6, № 78. С. 74742–74756.
187. Сорокина Н.Е. и др. Технология получения терморасширенного графита и графитовой фольги. методы исследования их физико-химических свойств.
188. Saidaminov M.I. и др. Effect of graphite nitrate exfoliation conditions on the released gas composition and properties of exfoliated graphite // Inorg Mater. 2013. Т. 49, № 9. С. 883–888.
189. Сорокина Н.Е. Интеркалированные соединения графита с кислотами: синтез, свойства, применение // НВ Сорокина. 2007.

190. De Los Santos Valladares L. и др. Characterization and magnetic properties of hollow α -Fe₂O₃ microspheres obtained by sol gel and spray roasting methods // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2019. Т. 4, № 3. С. 483–491.
191. Dyar M.D. и др. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. Annual Reviews, 2006. Т. 34, № Volume 34, 2006. С. 83–125.
192. Song N.-N. и др. Exceeding natural resonance frequency limit of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles via superparamagnetic relaxation // Sci Rep. Nature Publishing Group, 2013. Т. 3, № 1. С. 3161.
193. Wang L. и др. The exchange coupling interaction in CoFe₂O₄/Fe₃O₄ hard and soft magnetic nanocomposites // Vacuum. 2020. Т. 181. С. 109751.
194. McCammon C.A., Price D.C. Mössbauer spectra of Fe_xO (x>0.95) // Phys Chem Minerals. 1985. Т. 11, № 6. С. 250–254.
195. Vieira I. и др. A Dilatometric Study of Tempering Complemented by Mössbauer Spectroscopy and other Characterization Techniques // Sci Rep. Nature Publishing Group, 2017. Т. 7, № 1. С. 17337.
196. Liu X.-W. и др. Mössbauer Spectroscopy of Iron Carbides: From Prediction to Experimental Confirmation // Sci Rep. Nature Publishing Group, 2016. Т. 6, № 1. С. 26184.
197. Khosravani A., Caliendo C.M., Kalidindi S.R. New Insights into the Microstructural Changes During the Processing of Dual-Phase Steels from Multiresolution Spherical Indentation Stress–Strain Protocols: 1 // Metals. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Т. 10, № 1. С. 18.
198. El-Geassy A.A. и др. Carbothermic reduction of Fe₂O₃/C compacts: comparative approach to kinetics and mechanism // Ironmaking & Steelmaking. SAGE Publications, 2013. Т. 40, № 7. С. 534–544.
199. Sánchez-De Jesús F. и др. Structural Analysis and Magnetic Properties of FeCo Alloys Obtained by Mechanical Alloying // Journal of Metallurgy. 2016. Т. 2016. С. 1–8.
200. Dijith K.S. и др. Polyol derived Ni and NiFe alloys for effective shielding of electromagnetic interference // Mater. Chem. Front. 2018. Т. 2, № 10. С. 1829–1841.

201. Ivanov A.V. и др. Exfoliated graphite for sorption of liquid hydrocarbons from the water surface: Effect of preparation conditions on sorption capacity and water wettability // *Adsorption*. 2024. Т. 30, № 6. С. 755–767.
202. Huber D. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles // *Small*. 2005. Т. 1, № 5. С. 482–501.
203. Stumpp E. From Iron Chloride to Metal Nitrate GICs. Recent Synthetic Developments in GIC Chemistry // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 1992. Т. 91–93. С. 1–9.
204. Stumpp E. и др. Reaction of anhydrous metal nitrates with graphite // *Synthetic Metals*. 1983. Т. 7, № 1. С. 143–151.
205. Tominaga T., Sakai T., Kimura T. A Mössbauer Study of Graphite Intercalated with Iron(III) Chloride and Aluminum Chloride // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1976. Т. 49, № 10. С. 2755–2758.
206. Asch L. и др. Motional effects in the mössbauer spectra of iron(II) hexammines // *Chemical Physics Letters*. 1970. Т. 5, № 2. С. 105–108.
207. Asch L. и др. Mössbauer effect and x-ray studies of the phase transition in iron hexamine salts // *The Journal of Chemical Physics*. 1975. Т. 62, № 6. С. 2335–2342.
208. Haynes W.M. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2016.
209. Inagaki M. и др. Exfoliation process of graphite via intercalation compounds with sulfuric acid // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004. Т. 65, № 2. С. 133–137.
210. Skoropanov A.S. и др. Thermal analysis of graphite intercalation compounds with FeCl_3 // *Synthetic Metals*. 1984. Т. 9, № 3. С. 355–360.
211. Claramunt S. и др. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Т. 119, № 18. С. 10123–10129.
212. Le G.T.T. и др. Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities // *Diamond and Related Materials*. 2018. Т. 89. С. 246–256.
213. Муханов В.А., Авдеев В.В., Семенов К.Н. Внедрение галогенидов элементов в графит под высоким давлением // *Вестник Московского университета: Химия. Серия II*. 1984. С. 98.

214. Sugiarto и др. Anion-Directed Conformation Switching and Trigonal Distortion in Hexakis(methylamine)nickel(II) Cations // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. Т. 2022, № 30. С. e202200386.
215. Popova A.N., Zaharov Y.A., Pugachev V.M. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys // *Materials Letters*. 2012. Т. 74. С. 173–175.
216. Lei X. и др. High saturation magnetization of Fe₃C nanoparticles synthesized by a simple route // *Dyes and Pigments*. 2017. Т. 139. С. 448–452.
217. Weiss P. The magnetic properties of the alloys of the ferromagnetic metals: iron-nickel, nickel-cobalt, cobalt-iron // *Transactions of the Faraday Society. Royal Society of Chemistry*, 1912. Т. 8, № October. С. 149–156.
218. Ivanov A.V. и др. Exfoliated graphite with γ -Fe₂O₃ for the removal of oil and organic pollutants from the water surface: Synthesis, Mossbauer study, sorption and magnetic properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Т. 960. С. 170619.
219. Brandão R.D. и др. Activated Carbon-Supported Pt Catalysts Intended for the Hydroprocessing of Lipid Feedstocks: Effects of Support Surface Composition and Impregnation Protocol // *Molecules*. 2025. Т. 30, № 13. С. 2862.
220. Paris C.B. и др. Impact of the Experimental Parameters on Catalytic Activity When Preparing Polymer Protected Bimetallic Nanoparticle Catalysts on Activated Carbon // *ACS Catal. American Chemical Society*, 2022. Т. 12, № 8. С. 4440–4454.
221. Islam J. и др. Enhanced durability of Pt/C catalyst by coating carbon black with silica for oxygen reduction reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Т. 46, № 1. С. 1133–1143.
222. Meekins B.H. и др. *In-situ* and *ex-situ* comparison of the electrochemical oxidation of SO₂ on carbon supported Pt and Au catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Т. 45, № 3. С. 1940–1947.
223. Borisov V.A. и др. Effect of Sibunit Graphitization on the Stability of Ru (Pt, Pd)/Sibunit Catalysts in an Oxidizing Atmosphere at Elevated Temperatures // *Catal. Ind.* 2021. Т. 13, № 3. С. 252–257.
224. Otto K. и др. Thermal decomposition study of H₂AuCl₄·3H₂O and AgNO₃ as precursors for plasmonic metal nanoparticles // *J Therm Anal Calorim.* 2014. Т. 118, № 2. С. 1065–1072.