



РГБ ОД

23 АПР 2000

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

---

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
Кафедра химии и физики высоких давлений

*На правах рукописи*

УДК: 546.26-162.175-323

*Отзыв*

ТВЕРЕЗОВСКАЯ Ольга Анатольевна

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ  
В СИСТЕМЕ ГРАФИТ-АЗОТНАЯ КИСЛОТА**

(02.00.01 - Неорганическая химия)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
д.х.н. Авдеев В.В.,  
к.х.н. Сорокина Н.Е.

Москва – 2000

Работа выполнена на кафедре химии и физики высоких давлений Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

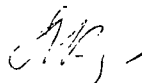
- Научные руководители: доктор химических наук  
Авдеев Виктор Васильевич,  
кандидат химических наук  
Сорокина Наталья Евгеньевна
- Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Губин Сергей Павлович,  
доктор химических наук  
Цирлина Галина Александровна.
- Ведущая организация: НИИ "Графит" (г. Москва).

Защита состоится "6" апреля 2000 г. в 16<sup>10</sup> часов на заседании Диссертационного совета К 053.05.59 по химическим наукам при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119899, Москва: В-234, Ленинские горы, Химический факультет МГУ, аудитория 344.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан "6" марта 2000 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Кучеренко Л.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Соединения внедрения в графит (СВГ) – весьма интересные объекты как для фундаментальных, так и для прикладных наук. В последние годы особое внимание исследователей обращено к соединениям внедрения с сильными кислотами Бренстеда, главным образом, серной и азотной. С одной стороны, это модельные вещества для изучения химии двумерного состояния, с другой – промежуточные продукты для получения окисленного графита и ценного низкоплотного материала – пенографита.

Необходимым условием образования СВГ является использование химических окислителей или анодная поляризация графита в растворе соответствующей кислоты. Своеобразие азотной кислоты состоит в том, что  $\text{HNO}_3$  является самовнедряющимся агентом, выступая одновременно окислителем, донором анионов и поставщиком сольвато-лигандов.

СВГ с  $\text{HNO}_3$  известны уже более 100 лет, но до последнего времени интерес, главным образом, представляли электрофизические свойства нитрата графита (НГ), полученного газофазным методом синтеза. В связи с этим электрофизические характеристики НГ и указанный метод синтеза изучены достаточно полно. Однако несмотря на кажущуюся многочисленность публикаций, посвященных НГ, имеются лишь фрагментарные сведения о химизме и особенностях процессов при жидкофазном самопроизвольном внедрении  $\text{HNO}_3$  в графит. Что касается электрохимического поведения системы графит- $\text{HNO}_3$ , то по этому вопросу обнаружено всего несколько работ, где показана возможность синтеза I и II ступени НГ в 98% и 65%  $\text{HNO}_3$ . Таким образом, как следует из анализа литературы, систематические исследования системы графит- $\text{HNO}_3$  практически не проводились.

Учитывая, что внедрение сильных кислот Бренстеда во многом определяется концентрацией кислоты, представляло интерес исследовать процесс спонтанного внедрения азотной кислоты в графит в широком диапазоне ее концентраций, выявить взаимосвязь между окислительными свойствами растворов  $\text{HNO}_3$  и степенью заполнения графитовой матрицы. Весьма актуальна задача изучения процессов, протекающих при электрохимической обработке графита в растворах  $\text{HNO}_3$  при варьировании как концентрации кислоты, так и величины токовой нагрузки, поиск оптимальных условий электрохимического синтеза нитрата графита.

Целью настоящей работы является исследование возможностей жидкофазного самопроизвольного и электрохимического методов синтеза нитрата графита, изучение динамики процессов, протекающих в системе графит- $\text{HNO}_3$ , определение условий образования нитрата графита I-V ступеней и изучение их свойств. Кроме того, представляло несомненный интерес выявить сходства и различия в поведении самовнедряющихся ( $\text{HNO}_3$ ) и несамовнедряющихся ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) интеркалятов, проследить соблюдение закономерностей внедрения кислот Бренстеда в графит, установленных для системы графит- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Научная новизна. Благодаря проведенным исследованиям впервые были четко установлены концентрационные границы образования нитрата графита II-V ступеней, и подтверждена одна из наиболее общих закономерностей процесса внедрения кислот Бренстеда в графит: окислительная способность раствора определяет номер ступени СВГ и динамику реакции внедрения.

Впервые методами потенциометрии и калориметрии исследована динамика жидкофазного внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит и определены  $\Delta H_{\text{обр}}$  II-IV ступеней нитрата графита.

Впервые проведено систематическое исследование реакции анодного окисления графита в  $\text{HNO}_3$  в гальваностатическом режиме, позволяющее значительно расширить концентрационные диапазоны получения СВГ. Впервые установлена область образования I ступени по концентрации  $\text{HNO}_3$  и определено пороговое значение потенциала образования гомогенной I ступени при анодной поляризации графита в 98%  $\text{HNO}_3$ . Выявлены принципиальные различия в электрохимическом поведении самовнедряющихся ( $\text{HNO}_3$ ) и несамовнедряющихся ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) агентов при анодной поляризации графита малыми токами ( $I \approx 30-100$  мкА).

Впервые проведен систематический термический анализ нитрата графита, и определены температуры начала разложения НГ и тепловые эффекты реакции разложения.

Практическая ценность работы. Полученные результаты значительно расширили сведения, необходимые для понимания общих закономерностей процесса внедрения и целенаправленного синтеза СВГ с заданными физико-химическими свойствами, а также позволили решить важную практическую задачу – предложенный в работе новый метод синтеза нитрата графита лег в основу промышленной технологии получения окисленного графита. В настоящее время эта технология реализуется в опытно-промышленном производстве окисленного графита на базе ЗАО “Унихимтек”.

Апробация работы. Основные положения данной работы представлены на V Международной конференции “Ломоносов-98” (Москва, апрель 1998), на V Международной научно-практической конференции “Углеродные материалы” (Новокузнецк, декабрь 1998), на X Международном симпозиуме по соединениям внедрения (Япония, май 1999).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи и сделано 5 докладов, получено 2 патента РФ на изобретение, часть материалов находится в печати.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальных результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения, изложенных на 176 страницах. Работа содержит 44 рисунка и 32 таблицы. Список литературы включает 141 источник.

Автор выражает глубокую признательность к.х.н. А.И. Финаенову<sup>1</sup> за помощь в постановке электрохимической методики и обсуждение результатов, к.х.н. И.В. Никольской<sup>2</sup> (обсуждение полученных результатов), к.х.н. Л.А. Монойкиной<sup>2</sup> (совместное проведение калориметрических исследований) и к.ф.-м.н. С.Г. Ионову<sup>2</sup> (совместное проведение электрофизических исследований).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы диссертации, формулировке цели исследования и его основным результатам, выносимым на защиту.

В первой главе обобщены современные представления о соединениях внедрения в графит, рассмотрены общие закономерности образования СВГ с кислотами. Систематизированы имеющиеся в литературе сведения о трех основных методах получения нитрата графита. Приведены данные по структуре нитрата графита и сведения о составе СВГ- $\text{HNO}_3$ , кратко описаны некоторые физико-химические свойства.

На основании анализа литературы установлено, что сведения о кидкофазном и электрохимическом окислении графита в растворах  $\text{HNO}_3$  приведены в единичных источниках и не согласуются друг с другом.

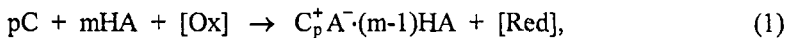
Литературных данных явно недостаточно для полного представления о характере процессов, протекающих в системе графит- $\text{HNO}_3$ .

Во второй главе даны характеристики исходных веществ и описаны используемые в работе методы исследования. Изложены методики изучения взаимодействия высокоориентированного пиролитического графита с  $\text{HNO}_3$  и свойств нитрата графита. Описаны методики жидкофазного и электрохимического синтеза СВГ- $\text{HNO}_3$ , а также конструкция ячейки для осуществления последнего.

Третья глава посвящена изложению и обсуждению экспериментального материала диссертации.

### Спонтанное внедрение.

Известно, что внедрение кислот в графит происходит при достижении определенного значения окислительно-восстановительного потенциала. Общая схема реакции внедрения представляет собой выражение:



согласно которому наличие окислителя в системе графит-кислота является обязательным условием внедрения. Роль окислителя сводится к окислению графитовой матрицы и образованию макрокатиона  $\text{C}_p^+$ . Ранее на примере системы графит- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -[Ox] было показано, что степень окисления графитовой матрицы  $\text{C}_p^+$  и номер ступени СВГ определяется окислительной способностью раствора.

Основное отличие азотной кислоты от серной состоит в том, что первая является довольно сильным окислителем и для ее внедрения в графитовую матрицу не требуется дополнительного агента<sup>3</sup>. Тем не менее, нами было выдвинуто предположение, что закономерности, установленные для системы графит- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , будут справедливы и для системы графит- $\text{HNO}_3$ . Мы полагаем, что и в случае с самовнедряющимся интеркалятом, каким является азотная кислота, глубина окисления графитовой матрицы и номер ступени СВГ будут определяться окислительной способностью раствора  $\text{HNO}_3$ . Было установлено

<sup>3</sup> При взаимодействии графита с 98%  $\text{HNO}_3$ , согласно Форсмэну, протекают следующие процессы: адсорбция окислительного агента ( $\text{NO}_2^+$ ) на графите, окисление графитовой матрицы и восстановление иона нитрония до  $\text{NO}_2$ , внедрение анионов и молекул  $\text{HNO}_3$  в межслоевое пространство графита и десорбция  $\text{NO}_2$ . В этих реакциях азотная кислота выступает одновременно окислителем ( $\text{NO}_2^+$ ), донором анионов ( $\text{NO}_3^-$ ) и поставщиком сольват-лигандо ( $\text{HNO}_3$ ).

закономерное возрастание значения стационарного потенциала с ростом концентрации кислоты от 0,94 В (50%  $\text{HNO}_3$ ) до 1,27 В (98%  $\text{HNO}_3$ ) относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

В концентрированных растворах (ниже 70-75%) потенциал определяется реакцией иона  $\text{NO}_3^-$ , и эта область оценивается нами как область, где невозможно протекание спонтанной реакции внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит. Выше 75%  $\text{HNO}_3$  окислительная способность определяется свойствами окислителя – иона нитрония  $\text{NO}_2^+$ . В связи с этим выше 75%  $\text{HNO}_3$ , вероятно, идет образование соединений внедрения.

Предположение о существовании пороговой концентрации самопроизвольного внедрения было подтверждено экспериментальными результатами, изложенными ниже.

Экспериментальные данные самопроизвольного внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит при температуре синтеза 20°C представлены в табл. 1.

Таблица 1. Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на фазовый состав нитрата графита.

Концентрация $\text{HNO}_3$ , %	Время, ч	Номер ступени НГ	Период идентичности, $I_c$ , Å	Потенциал НГ, $E_k$ , В	$\Delta m$ , %
98	0,2-0,5	II	11,19	1,27	50
95	0,6	II	11,25	1,26	49
90	0,8	II	11,26	1,22	50
85	1,0	II	11,27	1,10	50
83	1,0	III	14,66	1,095	33
80	1,5	IV	17,92	1,09	26
75	~10-50	V	21,56	1,06	20
≤71	720	графит	$d_{002}=3,37$	—	—

Как и следовало ожидать, фазовый состав продуктов реакции и скорость процесса в значительной степени зависят от концентрации кислоты. В интервале 0-71%  $\text{HNO}_3$  образования СВГ не наблюдалось даже при обработке графита в течение месяца. Пороговая концентрация самопроизвольного внедрения находится в области 75%  $\text{HNO}_3$ . Характерной чертой процесса внедрения  $\text{HNO}_3$  указанной концентрации является его плохая воспроизводимость и чрезвычайно низкая скорость образования СВГ V ступени. Взаимодействие графита с 80%  $\text{HNO}_3$  завершается образованием IV ступени. С увеличением концентрации

азотной кислоты возрастает скорость процесса интеркалирования и наблюдается закономерное понижение номера ступени нитрата графита: в 83%  $\text{HNO}_3$  образуется III ступень, при концентрациях  $\text{HNO}_3$  выше 85% – II ступень. Аналогичная тенденция к снижению номера ступени с повышением концентрации  $\text{HNO}_3$  отмечена ранее Рюдорффом.

Как мы видим (табл. 1), увеличение окислительной способности  $\text{HNO}_3$  приводит к увеличению потенциала нитрата графита. Проведенные потенциометрические измерения позволили впервые установить влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на потенциал СВГ: конечный потенциал НГ соответствует значению стационарного потенциала платинового электрода ( $E_{\text{ст}}^{\text{Pt}}$ ) в растворе азотной кислоты. Таким образом, экспериментальные результаты однозначно подтверждают высказанную гипотезу, согласно которой номер ступени нитрата графита определяется, как и при синтезе бисульфата графита, потенциалом  $E_{\text{ст}}^{\text{Pt}}$  окислительном растворе. Кроме того, следует отметить, что полученные в настоящей работе результаты хорошо укладываются в схему механизма внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит, предложенного Форсмэнном.

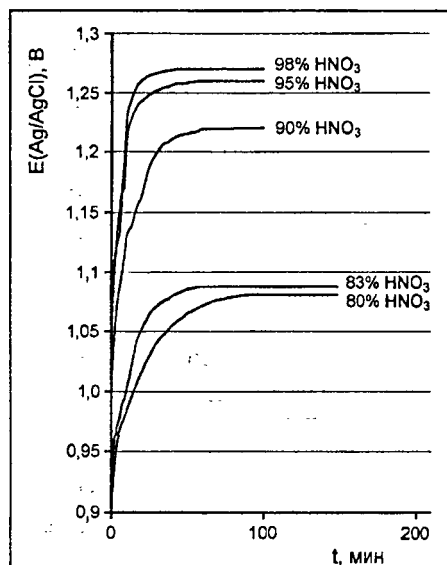


Рис. 1. Изменение потенциала графита при самопроизвольном внедрении 80-98%  $\text{HNO}_3$ .

Нам представлялось полезным применить потенциометрию в качестве метода исследования динамики процесса внедрения в системе графит- $\text{HNO}_3$ . На рис. 1 представлена зависимость потенциала от времени, характеризующая ход реакции интеркалирования графита в растворах 80-98%  $\text{HNO}_3$ . Сравнительный анализ потенциометрических кривых показывает единый характер изменения потенциала образцов во времени для всех концентраций  $\text{HNO}_3$ : сначала почти монотонно увеличение  $E$ , затем выход на плато свидетельствующий о завершении реакции внедрения.

Следует отметить, что и другие характеристики процесса внедрения отражающие динамику реакции

участием самовнедряющегося реагента –  $\text{HNO}_3$  носят монотонный характер



поведение  $\Delta m(t)$ , исследованное Форсмэном, и, согласно нашим калориметрическим данным, изменение  $W(t)$ ). Как известно, аналогичные потенциометрические и калориметрические исследования системы графит- $H_2SO_4$ -[O] показали ступенчатую зависимость изменения  $E(t)$  и  $W(t)$  при синтезе исульфата графита.

Таким образом, потенциометрические измерения позволяют быстро и достоверно исследовать динамику процесса, определить время образования нитрата графита, зафиксировать потенциалы определенных ступеней, а также выявить различия в поведении систем с участием самовнедряющихся и несамовнедряющихся агентов.

### Калориметрическое исследование реакции самопроизвольного внедрения $HNO_3$ в графит.

Калориметрическое исследование взаимодействия графита с кислотой позволяет судить не только о динамике процесса, но и определить энтальпии реакций внедрения. Следует отметить, что в литературе отсутствуют термохимические данные для реакций внедрения жидкофазной азотной кислоты в графит.

Калориметрические исследования реакций внедрения  $HNO_3$  в графит проводились в диапазоне концентраций азотной кислоты от 80% до 98% при 25°C.

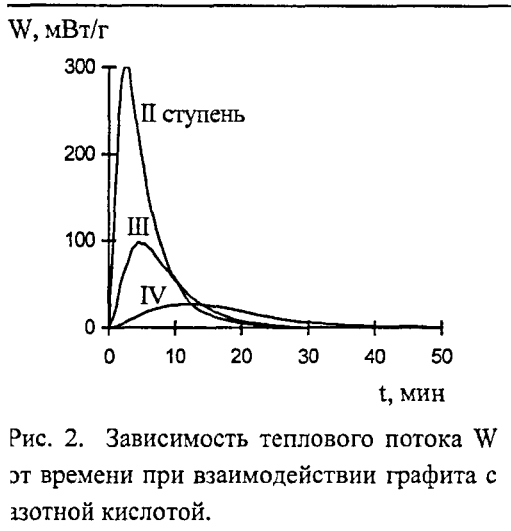


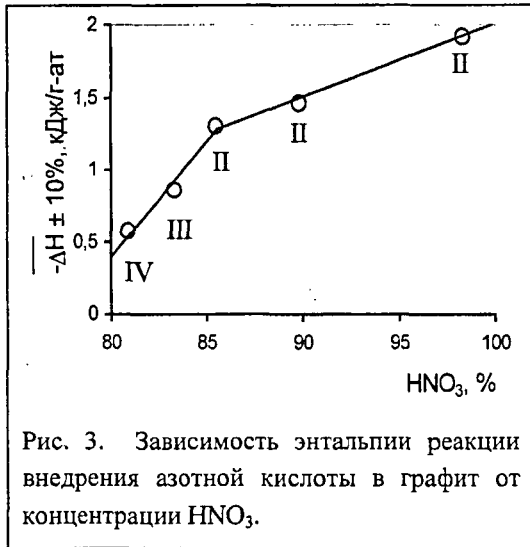
Рис. 2. Зависимость теплового потока  $W$  от времени при взаимодействии графита с азотной кислотой.

На рис. 2 приведены кривые тепловыделения, наблюдаемые при образовании II-IV ступеней НГ. Можно видеть, что процессу внедрения  $HNO_3$  в графит отвечает экзоэффект с монотонным характером изменения кривой тепловыделения, связанным с особенностями  $HNO_3$  как самовнедряющегося агента. Согласно литературным данным, аналогичный ход кривой тепловыделения наблюдался и в системе графит-олеум,

где олеум является также самовнедряющимся реагентом.

Энтальпия образования II ступени нитрата графита в 98%  $HNO_3$  составляет ,9 кДж/г-атС, в 90%  $HNO_3$  — -1,5 кДж/г-атС, в 85%  $HNO_3$  — -1,3 кДж/г-атС,

III ступени в 83%  $\text{HNO}_3$  –  $-0,9$  кДж/г-ат С, IV ступени в 80%  $\text{HNO}_3$  –  $-0,6$  кДж/г-ат С. Некоторые различия значений  $\Delta\text{H}$  образования II ступени, связанные с изменением концентрации кислоты (85-98%), вероятно, обусловлены различной степенью окисления графитовой матрицы в нитрате графита ( $\text{C}_p^+$ ).



На рис. 3 представлена зависимость энтальпии реакции внедрения от концентрации  $\text{HNO}_3$ . На кривой отмечены номера ступеней нитрата графита, соответствующие данным концентрациям кислоты. Можно видеть, что при концентрациях выше 85%  $\text{HNO}_3$  образуется нитрат II ступени, причем с увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$   $\Delta\text{H}$  реакции образования II ступени возрастает.

Таким образом, в работе установлена корреляция между энтальпией реакции внедрения и номером ступени нитрата графита. Как и для других СВГ ( $\text{C}_{24n}^+\text{HSO}_4^-\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_{16}\text{Br}_2$  и др.), с понижением номера ступени возрастает тепловой эффект реакции в расчете на г/ат С. Энтальпия образования II ступени нитрата графита в 98%  $\text{HNO}_3$  составляет  $-1,9$  кДж/г-ат С и сопоставима с  $\Delta\text{H}$  реакции образования II ступени бисульфата графита в 94%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $-2,25$  кДж/г-ат С). Это свидетельствует о едином характере связи внедренного слоя (вне зависимости от природы кислоты) с графитовой матрицей, находящейся на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

### Анодное окисление графита в растворах $\text{HNO}_3$ .

Как показано выше, спонтанное взаимодействие графита с  $\text{HNO}_3$  имеет ограничения как по концентрации  $\text{HNO}_3$ , так и номеру ступени нитрата графита. Известно, что электрохимия предоставляет широкие возможности для синтеза соединений внедрения. В связи с этим нами детально исследован процесс электрохимического внедрения азотной кислоты в высокоориентированный пиролитический графит (пластины  $5 \text{ мм} \times 3 \text{ мм} \times 0,2 \text{ мм}$ ) в 50-98%  $\text{HNO}_3$  при варьировании силы тока от 30 мкА до 1,5 мА (3-150 мА/г С).

Анодное окисление графита в  $\text{HNO}_3$  при  $I=30-100$  мкА.

Условия анодного окисления при  $I=30-100$  мкА и фазовый состав продуктов синтеза представлены в таблицах 2, 3. Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Таблица 2. Анодное окисление графита ( $I=30$  мкА).

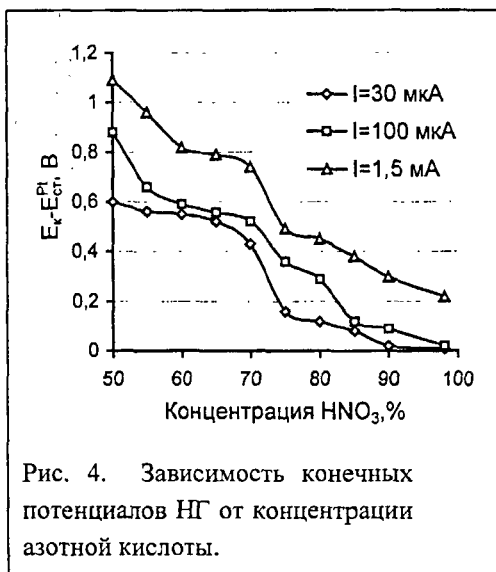
$\text{INO}_3$ , %	$E_{\text{ст}}^{\text{Pt } 1)}$ , В	$t$ <sup>2)</sup> , ч	$E_{\text{к}}$ <sup>3)</sup> , В	$Q_{\text{уд}}$ <sup>4)</sup> , Кл/г	Фазовый состав продуктов	$\Delta m_{\text{свг}}$ <sup>5)</sup> , %
98	1,27	3	1,28	30-50	II ступень $I_c=11,31 \text{ \AA}$	48
90	1,22	8,3	1,24	>90	II ступень $I_c=11,29 \text{ \AA}$	50
85	1,10	17,6	1,18	>190	II ступень $I_c=11,27 \text{ \AA}$	51
80	1,09	30,5	1,21	>330	III ступень $I_c=14,65 \text{ \AA}$	30
75	1,06	32	1,22	>350	III ступень $I_c=14,63 \text{ \AA}$	28
70	0,99	28	1,42	>300	II ступень $I_c=11,28 \text{ \AA}$	50
65	0,97	18	1,49	>200	II ступень $I_c=11,27 \text{ \AA}$	50
60	0,96	20	1,51	>300	II ступень $I_c=11,25 \text{ \AA}$	49
55	0,95	37	1,51	>400	II ступень $I_c=11,23 \text{ \AA}$ + III ступень $I_c=14,64 \text{ \AA}$ (~30%)	45
50	0,94	>37	1,54	>400	дефектная графитовая фаза	5

1) стационарный потенциал платинового электрода в растворах  $\text{HNO}_3$ ; 2) время электрохимической обработки; 3) конечный потенциал графитового электрода; 4) удельное количество пропущенного электричества; 5) привес СВГ

Таблица 3. Анодное окисление графита ( $I=100$  мкА).

$\text{NO}_3$ , %	$E_{\text{ст}}^{\text{Pt}}$ , В	$t$ , ч	$E_{\text{к}}$ , В	$Q_{\text{уд}}$ , Кл/г	Фазовый состав продуктов	$\Delta m_{\text{свг}}$ , %
98	1,27	1,5	1,29	50	II ступень $I_c=11,31 \text{ \AA}$	45
90	1,22	2,8	1,31	>100	II ступень $I_c=11,32 \text{ \AA}$	47
85	1,10	6	1,22	>210	II ступень $I_c=11,31 \text{ \AA}$	50
80	1,09	10	1,38	>350	II ступень $I_c=11,31 \text{ \AA}$	49
75	1,06	13	1,42	>480	II ступень $I_c=11,31 \text{ \AA}$	54
70	0,99	9	1,51	>330	II ступень $I_c=11,32 \text{ \AA}$	60
60	0,96	10	1,55	>360	II ступень $I_c=11,15 \text{ \AA}$	63
55	0,95	17	1,61	>600	II ступень $I_c=11,20 \text{ \AA}$	68
50	0,94	>22	1,82	>800	дефектная графитовая фаза	5

Можно видеть, что гальваностатическое окисление позволяет значительно расширить диапазон концентраций кислоты, при которых возможно образование II ступени. Пороговая концентрация внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит снизилась с 75%  $\text{HNO}_3$  (самопроизвольное внедрение) до 55%  $\text{HNO}_3$  (электрохимическое внедрение). Установлено, что анодная поляризация графита током  $I=3$ –100 мкА в диапазоне концентраций 55–98%  $\text{HNO}_3$  приводит к образованию I ступени нитрата графита, а в 50%  $\text{HNO}_3$  – к получению дефектной графитовой фазы. Исключения составляют результаты, полученные при гальваностатическом окислении графита ( $I=30$  мкА) в области, лежащей вблизи грани спонтанного внедрения. В 75–80% кислоте продукты синтеза представлены степенью нитрата графита.



Полученные результаты фазовому составу продуктов электрохимического синтеза легко объяснить с точки зрения изменения конечного потенциала нитрата графита в зависимости от величины токовой нагрузки и концентрации  $\text{HNO}_3$  (рис. 4). На указанном рисунке наглядно показано, что при анодном окислении графита  $I=3$ –100 мкА в 90–98%  $\text{HNO}_3$  происходит сколь-нибудь существенного увеличения потенциала НГ. Это означает невозможность образования I ступени при поляризации графита малыми токами.

большой долей вероятности можно считать, что в 90–98%  $\text{HNO}_3$  главенствующую роль в процессе образования НГ II ступени принадлежит спонтанному внедрению, электрический ток, напротив, тормозит процесс и отрицательно влияет на скорость реакции.

В области 75–85%  $\text{HNO}_3$  мы наблюдаем увеличение потенциала<sup>4</sup> под действием электрического тока 30–100 мкА: здесь, очевидно, также происходит наложение двух процессов. Однако в этой области электрический ток вно

<sup>4</sup> Увеличение  $E$  при использовании  $I=30$  мкА в 75–80%  $\text{HNO}_3$  весьма незначительно, потенциал образования II ступени не достигается.

положительный и существенный вклад в процесс окисления графитовой матрицы. Ниже порога спонтанного внедрения в области  $<75\%$   $\text{HNO}_3$  процесс образования нитрата графита протекает только под действием тока, аналогично тому, как это наблюдалось в системе с участием несамовнедряющихся агентов.

Установлено, что наложение процессов химического и электрохимического окисления в  $75-98\%$   $\text{HNO}_3$  приводит к значительному снижению скорости образования нитрата графита. Наблюдается, по-видимому, взаимное торможение этих двух реакций, в механизме которого еще многое остается неясным. Обнаруженное явление торможения реакции образования СВГ в концентрированных растворах ( $75-98\%$ ) при анодной поляризации возможно объяснить, анализируя процессы, протекающие при химическом синтезе НГ и его электрохимическом получении. В нашем случае, когда скорость химического образования НГ явно доминирует над скоростью электрохимического синтеза

(потенциал графитового образца практически не изменен или меняется незначительно) отвод электронов с графита во внешнюю поляризующую цепь тормозит процесс восстановления окисляющего агента раствора (иона нитрония). В результате этого значительно снижается эффективность адсорбционного обмена по активным центрам (катодных участков) графита. Не исключено даже обратное окисление продуктов восстановления  $\text{HNO}_3$ . В целом это снижает скорость образования СВГ. Наглядным подтверждением этого являются данные, представленные на рис. 5.

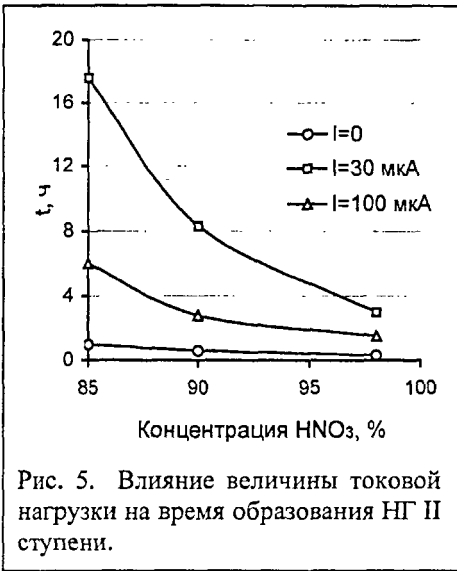


Рис. 5. Влияние величины токовой нагрузки на время образования НГ II степени.

На рис. 6 приведена зависимость потенциала от количества пропущенного электричества при обработке графита в  $50-98\%$   $\text{HNO}_3$  ( $I=100$  мкА). Кривые заряжения для  $60-80\%$   $\text{HNO}_3$  имеют типичный ступенчатый характер. С увеличением концентрации кислоты ( $90-98\%$   $\text{HNO}_3$ ) происходит сглаживание кривых  $E(Q)$ . Следует отметить, что кривые заряжения, полученные при  $I=30$  мкА, практически не отличаются от приведенных на рис. 6.

Анализ представленных результатов показывает, что электрохимическое внедрение, осуществляемое малыми токами  $I=30-100$  мкА имеет принципиально

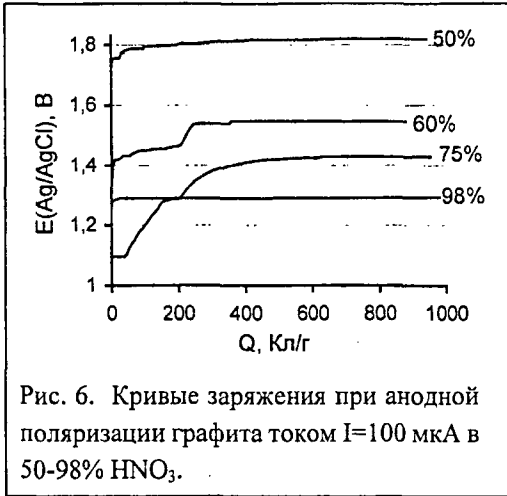


Рис. 6. Кривые заряжения при анодной поляризации графита током  $I=100$  мкА в 50-98%  $\text{HNO}_3$ .

единый характер. Наши исследования показали, что в отличие от электрохимического получения бисульфата графита анодное окисление графита в  $\text{HNO}_3$  при  $I=30-100$  мкА не приводит к образованию I ступени НГ независимо от количества затраченного электричества. В этом, на наш взгляд, проявляются индивидуальные особенности электрохимического поведения самовнедряющихся и несамовнедряющихся

агентов. Можно полагать, что значительное увеличение тока позволит преодолеть пороговое значение потенциала образования I ступени НГ.

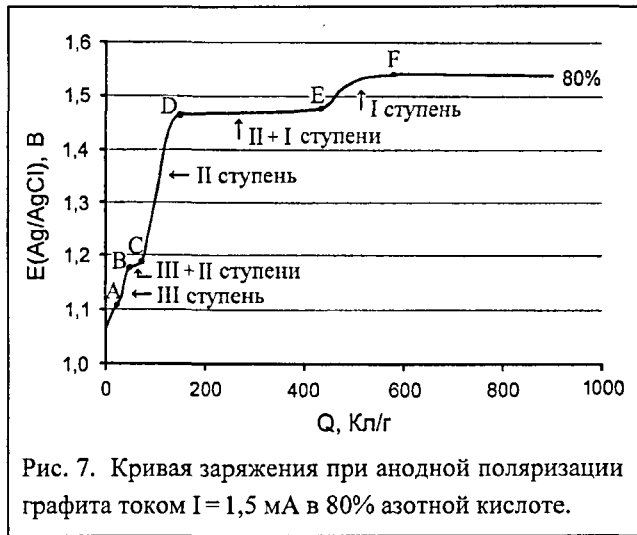
#### Анодное окисление графита в $\text{HNO}_3$ при $I \geq 1,5$ МА.

В табл. 4 представлены результаты анодного окисления графита в гальваностатическом режиме при  $I=1,5$  МА.

Таблица 4. Анодное окисление графита ( $I=1,5$  МА).

$\text{HNO}_3$ , %	$E_{\text{ст}}^{\text{Pt}}$ , В	$t$ , ч	$E_{\text{к}}$ , В	$Q_{\text{уд}}$ , Кл/г	Фазовый состав продуктов	$\Delta m_{\text{свг}}$ , %
98	1,27	<0,5	1,49	>320	I ступень $I_c=7,95 \text{ \AA}$	97
90	1,22	0,5	1,52	>350	I ступень $I_c=7,94 \text{ \AA}$	96
85	1,10	1	1,48	>550	I ступень $I_c=7,95 \text{ \AA}$	99
80	1,09	1	1,54	>560	I ступень $I_c=7,96 \text{ \AA}$	98
75	1,06	1,5	1,55	>730	I ступень $I_c=7,96 \text{ \AA}$	96
70	0,99	1,8	1,73	>990	I ступень $I_c=7,98 \text{ \AA}$ + II ступень $I_c=11,29 \text{ \AA}$ (~50%)	78
65	0,97	2,2	1,76	>1230	I ступень $I_c=7,97 \text{ \AA}$ + II ступень $I_c=11,30 \text{ \AA}$ (~70%)	69
60	0,96	3	1,75	>1350	I ступень $I_c=8,00 \text{ \AA}$ + II ступень $I_c=11,30 \text{ \AA}$ (~90%)	64
55	0,95	4	1,91	>2300	II ступень $I_c=11,19 \text{ \AA}$ (~50%) + дефектная графитовая фаза	145
50	0,94	>5	2,05	>2500	дефектная графитовая фаза	7-100

Значительное увеличение анодного тока приводит к возрастанию потенциала графитового электрода, достаточному для преодоления потенциального порога образования гомогенной I ступени в 75-98%  $\text{HNO}_3$  (рис. 4). В диапазоне концентраций 60-70%  $\text{HNO}_3$  отмечено образование смеси I и II ступеней, причем количество последней возрастает по мере разбавления азотной кислоты. В 55%  $\text{HNO}_3$  гальваностатическое окисление приводит к образованию смеси II ступени с фазой дефектного графита. В 50%  $\text{HNO}_3$  наблюдается получение дефектной фазы типа окиси графита. На наш взгляд, при электрохимической обработке большим током во всем исследованном диапазоне концентраций  $\text{HNO}_3$  основной вклад в процесс внедрения вносит электрический ток.



На рис. 7 представлена зависимость потенциала от количества электричества  $E(Q)$  при анодной поляризации графита в 80%  $\text{HNO}_3$ . Следует отметить, что кривые  $E(Q)$  имеют типичный ступенчатый характер во всей исследованной области образования НГ.

Экспериментальные кривые заряжения в сочетании с данными РФА позволили впервые определить влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на потенциалы образования гомогенной I ступени при анодной поляризации графита током 1,5 мА. Наблюдается закономерное возрастание  $E$  с 1,39 В (98%  $\text{HNO}_3$ ) до 1,50 В (75%  $\text{HNO}_3$ ).

Однако, при анодной поляризации графита в  $\text{HNO}_3$  конечный потенциал графитового образца зависит не только от концентрации кислоты, но и от силы тока. На рис. 8 представлены кривые заряжения, полученные при варьировании  $I$  от 30 до 1500 мкА.

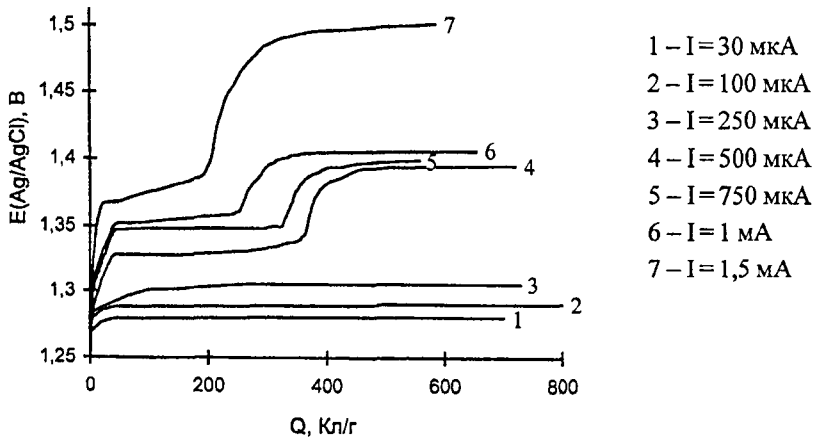


Рис. 8. Зависимость потенциала от количества электричества при анодной поляризации графита в 98%  $\text{HNO}_3$ .

Таблица 5. Потенциалы образования I степени НГ при анодной поляризации графита в 98%  $\text{HNO}_3$ .

I, мкА	E (Ag/AgCl), В
500	1,34-1,39
750	1,35-1,39
1000	1,36-1,40
1500	1,39-1,49

Как можно видеть (рис. 8, табл. 5), потенциал образования СВГ закономерно растет с увеличением силы тока с 30 до 1500 мкА, что приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза: II степень НГ (30-250 мкА)  $\rightarrow$  I степень НГ (500-1500 мкА). Пороговое значение потенциала образования гомогенной I степени при анодной поляризации графита в 98%  $\text{HNO}_3$  составляет  $\sim 1,34$  В.

Таким образом, гальваностатическое окисление графита в 50-98%  $\text{HNO}_3$  позволило определить условия синтеза и потенциалы образования различных ступеней нитрата графита.

### Физико-химические свойства нитрата графита.

Синтез нитрата графита осуществлялся двумя методами: жидкофазным (спонтанное внедрение) и электрохимическим (анодное окисление графита в растворах  $\text{HNO}_3$ ). В работе не обнаружено заметного влияния метода синтеза на свойства соединения внедрения.

Нитрат графита, как и другие СВГ с кислотами, является неустойчивым, гигроскопичным соединением. Наш эксперимент показал, что в сухой инертной



атмосфере нитрат графита I ступени устойчив в течение 1-3 часов, II ступени – 4-24 часов, III ступени – более 3 суток.

В табл. 6 представлены усредненные данные по основным характеристикам полученных соединений: привесу ( $\Delta m$ ), периоду идентичности ( $I_c$ ), энтальпии образования ( $\Delta H_{обр}$ ), степени расширения при термическом нагреве ( $l/l_0$ ) и электропроводности вдоль оси "а" ( $\sigma_a$ ).

Таблица 6. Характеристики нитрата графита I-V ступеней.

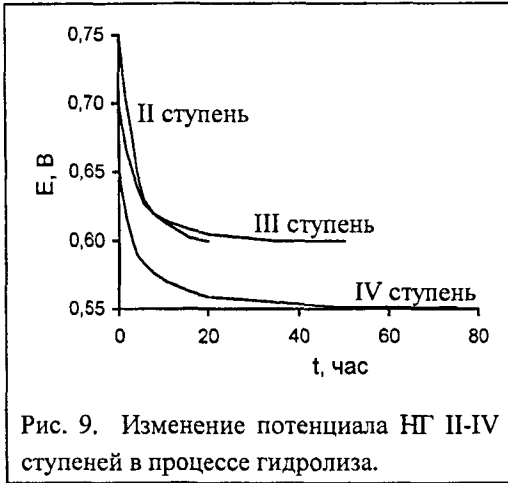
Номер ступени	$\Delta m, \%$	$I_c, \text{Å}$	$-\Delta H_{обр}, \text{кДж/г-ат С}$	$l/l_0$	$\sigma_a, 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$
I	98	7,95	—	93	$1,8 \pm 0,2$
II	50	11,19-11,27	1,3-1,9	60	$2,4 \pm 0,3$
III	33	14,66	0,9	57	$2,1 \pm 0,6$
IV	26	17,92	0,6	40	$1,7 \pm 0,2$
V	20	21,56	—	28	—

Можно видеть, что свойства СВГ определяются, в первую очередь, номером ступени соединения внедрения.

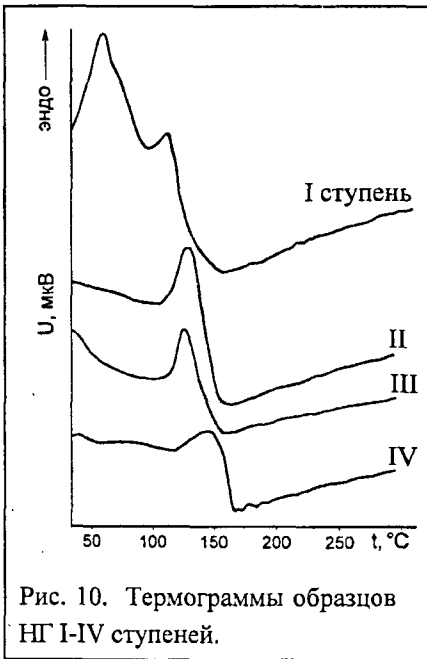
Данные гравиметрического анализа позволяют провести оценку состава нитрата графита и представить его в виде брутто-формулы  $C_{5,3n}HNO_3$ , что неплохо согласуется с известными литературными данными. Нитрату графита, согласно различным литературным источникам, приписывают формулы от  $C_{4,5n}HNO_3$  до  $C_{6n}HNO_3$ .

При нагревании происходит значительное расширение образцов СВГ за счет деинтеркалирования, сопровождающееся выделением газообразной  $HNO_3$  и продуктов ее термоллиза. Степень расширения образцов также определяется номером ступени СВГ.

Далее нами методом РФА и потенциометрии было изучено еще одно важное свойство – устойчивость нитрата графита в водной среде. При гидролизе происходит разрушение структуры СВГ, что приводит к образованию так называемого окисленного графита, используемого в технологии получения ювых углеродных материалов. Проведенные исследования показали, что поведение нитрата графита при гидролизе определяется номером ступени СВГ. Изменение потенциала НГ  $E(t)$  в процессе гидролиза невелико и составляет



графита, полное разложение НГ осуществить достаточно трудно, и в окисленном графите практически всегда присутствуют фазы соединений внедрения высших ступеней.



0,1-0,2 В (рис. 9). Такое небольшое изменение потенциала свидетельствует о неполном деинтеркалировании азотной кислоты из графитовой матрицы и присутствии в составе окисленного графита некоторого количества высших ступеней НГ.

Показано, что устойчивость нитрата графита в воде зависит от номера ступени и повышается в ряду II→III→IV. Следует отметить, что в отличие от бисульфата

С целью изучения термического поведения нитрата графита впервые проведен систематический термический анализ I-IV ступеней НГ в области 20-400°C, и определены значения тепловых эффектов разложения СВГ. На рис. 10 представлены типичные термограммы образцов НГ. На кривых ДТА I ступени наблюдается два эндозффекта в области 30-150°C, более высокие ступени характеризуются одним эндозффектом в области 100-160°C.

При нагревании происходит разложение СВГ, приводящее во всех случаях к фазе графита, поэтому эндозффекты на кривой ДТА отвечают практически полному деинтеркалированию соединений внедрения. Методом РФА показано

что первый эффект на кривой ДТА I ступени НГ соответствует переходу в II ступень, а второй — ее последующему деинтеркалированию. Обращает на себя

внимание тот факт, что температура начала разложения с повышением номера ступени возрастает, что, по-видимому, связано с возрастанием устойчивости нитрата графита при переходе от I к IV ступени.

Впервые методом ДСК определены тепловые эффекты разложения I-IV ступеней нитрата графита (табл. 7). С повышением номера ступени  $\Delta H$  разложения уменьшается.

Таблица 7. Данные ДТА исследования I-II ступеней нитрата графита.

Номер ступени	Температура начала разложения, °С	$\Delta H_{\text{эксп}}$ , Дж/г	$\Delta H$ , кДж/г-ат С
I	30	189,6	4,3
II	100	143,7	2,6
III	104	118,5	1,9
IV	118	78,06	1,2

### Технологические аспекты работы.

Как нами неоднократно отмечалось, данные по системе графит- $\text{HNO}_3$  имеют не только большое теоретическое значение, но и могут быть использованы при разработке технологии получения окисленного графита, тенографита (ПГ) и различных углеродных материалов на его основе. В промышленности в качестве исходного сырья используются порошки природного графита, и можно было ожидать проявления специфики их свойств, влияющих на процессы внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит.

Показано, что фазовый состав продуктов синтеза в значительной степени определяется концентрацией кислоты, а пороговая концентрация внедрения азотной кислоты в графит находится вблизи 75%  $\text{HNO}_3$  и, по-видимому, не зависит от природы исходного графитового материала. С увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  наблюдается закономерное снижение номера ступени НГ: в 0%  $\text{HNO}_3$  образуется смесь IV+V ступеней, в 85-90%  $\text{HNO}_3$  – III и в > 95%  $\text{HNO}_3$  – II ступень НГ. Сопоставление настоящих результатов с данными, полученными при исследовании, проведенном на квазимонокристаллическом графите, показывает сужение границ образования II ступени НГ до 95-98%

$\text{HNO}_3$  и смещение границ образования высших ступеней в сторону увеличения концентрации  $\text{HNO}_3$ .

Таким образом, можно сделать вывод: в технологии получения нитрат графита целесообразно использовать 95-98%  $\text{HNO}_3$ , позволяющую получать II с минимальной насыпной плотностью. Кроме того, важное значение для синтеза нитрата графита имеет минимизация расходов кислоты.

Таблица 8. Влияние массового соотношения графит: $\text{HNO}_3$  (98%) на фазовый состав НГ.

С: $\text{HNO}_3$	Номер ступени	Насыпная плотность ( $d_{\text{НГ}}$ ), г/л
1:2	II	2,1
1:1	II	2,3
1:0,8	II	2,8
1:0,6	III	3,0-3,3
1:0,4	IV	3,5
1:0,2	V	6,8

В табл. 8 представлен результаты исследования влияния массового соотношения графит: $\text{HNO}_3$  (т:ж) на фазовый состав продуктов синтеза. Можно видеть, что сокращение удельного расхода  $\text{HNO}_3$  сдвигает области образования нитрата графита в сторону получения более высоких ступеней соединения внедрения.

При соотношениях  $\leq 1:0$  реакционная масса представля-

ет собой порошок графита, слегка смоченный  $\text{HNO}_3$ . Внедрение азотной кислоты в графит осуществляется не только за счет взаимодействия графита жидкой  $\text{HNO}_3$ , но и с парами высоколетучей азотной кислоты. Именно поэтому в условиях "сухого" внедрения может быть получено СВГ. Эта область является переходной между жидко- и газофазными методами.

Анализ экспериментальных данных (табл. 8) показывает, что, во-первых, уменьшение удельного расхода кислоты даже в рамках II ступени НГ вызывает плавное увеличение насыпной плотности ПГ; во-вторых, пенографит, полученный дальнейшей обработкой нитрата графита III ступени имеет  $d \sim (3,0-3,3 \text{ г/л})$ , что вполне удовлетворяет требованиям производства. Отсюда следует весьма важный для практики вывод о возможности использования более экономичного "сухого" метода синтеза НГ для получения расширенного графита высокого качества.

В заключение следует отметить, что предложенный в работе новый метод синтеза положен в основу промышленной технологии получения окисленного графита, реализованной на базе ЗАО "Унихимтек".

## ВЫВОДЫ.

1. Комплексом физико-химических методов исследовано самопроизвольное внедрение  $\text{HNO}_3$  в высокоориентированный пиролитический графит. Установлена пороговая концентрация внедрения ( $\sim 75\% \text{HNO}_3$ ) и концентрационные области образования II-V ступеней СВГ. Подтверждено предположение, согласно которому номер ступени нитрата графита определяется окислительной способностью раствора, что, по-видимому, является общей закономерностью внедрения неорганических кислот в графитовую матрицу. Выявлены индивидуальные особенности поведения системы с участием  $\text{HNO}_3$  как самовнедряющегося агента.
2. Впервые процесс самопроизвольного внедрения  $\text{HNO}_3$  изучен методом калориметрии. Определены энтальпии образования II-IV ступеней НГ, которые невелики и сопоставимы с  $\Delta H$  образования СВГ с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , что свидетельствует о едином характере связи внедренного слоя с графитовой матрицей, находящейся на уровне ван-дер-ваальсовых взаимодействий.
3. Впервые методами калориметрии и потенциометрии исследована динамика реакции внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит. Установлено, что зависимости  $W(t)$  и  $E(t)$  в системе графит- $\text{HNO}_3$  носят монотонный характер в отличие от ступенчатого характера указанных кривых в системе с участием несамовнедряющегося агента ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
4. Систематически изучено анодное окисление графита в 50-98%  $\text{HNO}_3$  в гальваностатическом режиме при варьировании силы тока от 30 до 1500 мкА. Выявлены принципиальные различия в электрохимическом поведении самовнедряющихся ( $\text{HNO}_3$ ) и несамовнедряющихся ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) агентов при анодной поляризации графита малыми токами. Показано, что электрохимическое окисление графита расширяет область образования СВГ до 55%  $\text{HNO}_3$  и позволяет получить II ( $I=30-100$  мкА)

и I степени ( $I=500-1500$  мкА). Впервые определены граничные условия образования I степени НГ по концентрации  $\text{HNO}_3$ , и установлен пороговое значение потенциала образования I степени при анодно поляризации графита в 98%  $\text{HNO}_3$ . Установлен ступенчатый характер зависимости потенциала графитового образца от количества электричества.

5. Показано, что при анодной поляризации графита ( $I=30-100$  мкА) наложение процессов спонтанного и электрохимического окисления 75-98%  $\text{HNO}_3$  приводит к торможению реакции внедрения. Предложено объяснение этому явлению с точки зрения общепринятого механизма внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит и особенностей влияния электрического тока на сорбционные процессы на графитовом электроде.
6. Комплексом физико-химических методов охарактеризован НГ I-степеней. Установлено, что основные характеристики нитрата графит ( $\Delta m$ ,  $I_c$ ,  $\Delta H_{\text{обр}}$ ,  $\Delta H_{\text{разл}}$ ,  $I/I_0$ ,  $\sigma_a$ ) определяются номером степени СВГ практически не зависят от метода получения. Впервые проведен систематический термический анализ НГ I-IV степеней и определены температуры и тепловые эффекты его разложения.
7. Установлено, что варьирование концентрации  $\text{HNO}_3$ , силы тока, времени обработки позволяет изменять динамику процессов, фазовый состав и свойства продуктов реакции, что предоставляет возможность целенаправленного синтеза соединений с заданными физико-химическими свойствами. Полученные результаты были использованы для разработки нового экономичного метода синтеза нитрата графит, реализованного в производстве окисленного графита со специальными свойствами.

**По теме диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Сердан А.А., Финаенов А.И. Синтез и физико-химические свойства соединений внедрения в системе графит- $\text{HNO}_3$ // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 4. С. 435-439.
2. Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Мартынов И.Ю., Сеземин А.В. Синтез соединений внедрения графита с  $\text{HNO}_3$ // Вестник МГУ. 1999. Т. 40. № 6. С. 422-425.
3. Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Сердан А.А., Кряжев Ю.Г. Исследование взаимодействия графита с азотной кислотой// Углеродные материалы: Сборник тезисов докладов V Международной научно-практической конференции. Сибирское отделение РАН. Новокузнецк, 15-18 декабря 1998. С. 4-5.
4. Ионов С.Г., Сорокина Н.Е., Сердан А.А., Тверезовская О.А., Кряжев Ю.Г. Электрофизические свойства соединений внедрения в графит азотной кислоты// Углеродные материалы: Сборник тезисов докладов V Международной научно-практической конференции. Сибирское отделение РАН. Новокузнецк, 15-18 декабря 1998. С. 9-11.
5. Тверезовская О.А., Сердан А.А. Взаимодействие графита с азотной кислотой// Сборник тезисов докладов V Международной конференции "Ломоносов-98". МГУ, Москва, 7-10 апреля 1998. С. 87.
6. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V. Synthesis and analysis of the behaviour of graphite nitrate in  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and their mixtures// Proc. of ISIC 10. Okazaki. May 30-June 3. Japan. 1999. P. 71.
7. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E. Spontaneous and electrochemical intercalation of  $\text{HNO}_3$  into graphite// Proc. of ISIC 10. Okazaki. May 30-June 3. Japan. 1999. P. 72.
8. Патент РФ № 2142409. МКИ С01В 31/04 С25В 1/00 от 10.11.99. Реактор для электрохимического окисления графита./ Авдеев В.В., Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Яковлев А.В., Сеземин В.А., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Никольская И.В., Молякина Л.А.
9. Патент РФ № 2130953. МПК6 С08 L 9/02 от 27.05.99. Состав для получения огнезащитного материала./ Годунов И.А., Авдеев В.В., Кузнецов Н.Г., Яковлев Н.Н., Овчинников В.Н., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Серебряников Н.И., Воронин В.П., Горюнов И.Т., Саков Б.А., Ломакин Б.В.