

УДК 546.26.162

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В СИСТЕМЕ ГРАФИТ–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–R (R = H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH)

О.Н. Шорникова, Н.Е. Сорокина, Н.В. Максимова, В.В. Авдеев

*(кафедра химической технологии и новых материалов; e-mail: shoonga@yandex.ru)*

Впервые проведено систематическое исследование термических свойств соединений внедрения графита (СВГ), полученных в комплексных электролитах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–R (R = H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH), в интервале температур 30–500°C. Методами ИК-спектроскопии Фурье и масс-спектрометрии проанализирован состав газовой фазы, выделяющейся при разложении СВГ. Показано, что независимо от природы растворителя СВГ, синтезированные в комплексном электролите, обладают меньшей термической устойчивостью по сравнению с соединениями, полученными в 94% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установлено, что деинтеркалирование внедренных веществ из графитовой матрицы начинается при температуре 150–170°C, дальнейшая термообработка приводит к полному деинтеркаливанию внедренных веществ и конечный продукт представляет собой графит ( $d_{001} = 3,36 \text{ \AA}$ ). Определены энтальпии разложения синтезированных соединений внедрения графита, значения которых находятся на уровне Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и составляют 6–22 кДж/моль·С.

Как известно, графит обладает слоистой структурой, причем сила связи между атомами углерода внутри слоя намного больше, чем между слоями. Благодаря такому строению графит способен образовывать соединения нового типа за счет внедрения различных реагентов (интеркалатов) в межслоевое пространство. Для таких соединений графита в настоящее время чаще всего используют термин соединения внедрения в графит (СВГ). Для СВГ характерен спектр соединений–ступеней, отличающихся друг от друга степенью заполнения графитовой матрицы. Номер ступени ( $n$ ) определяется числом графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества. Основными характеристиками номера ступени являются привес ( $\Delta m$ ) – увеличение массы образца за счет внедрения интеркалата, приходящееся на единицу массы графита, и период идентичности ( $I_c$ ) – структурный фрагмент, периодически повторяющийся вдоль тригональной оси «с». Синтез подобных соединений был описан еще в первой половине XIX в., но их систематические исследования начались лишь около 50 лет назад.

Большой интерес к слоистым соединениям графита во многом обусловлен комплексом физико-химических свойств, а также их широким применением в различных областях. Например, они катализируют различные процессы, являются хорошими проводниками электричества и могут применяться в качестве катодных материалов в химических источниках тока. Перспективным представляется использование

СВГ в системах, предназначенных для хранения тепловой энергии, применения их в качестве добавок для улучшения механических характеристик некоторых материалов, а также в качестве сырья для получения нового углеродного материала – так называемого пенографита (ПГ). Последнее направление является наиболее важным и основывается на использовании соединений внедрения в графит, образованных одной или несколькими кислотами. Соединения, образованные несколькими кислотами, называются тройными СВГ (ТСВГ).

Для получения ПГ на практике в основном используется бинарное соединение внедрения с серной кислотой, названное бисульфатом графита (БГ). Для прогнозирования поведения продуктов, получаемых на основе БГ, в условиях эксплуатации, а также для оптимизации условий их получения необходимо располагать сведениями о физико-химических свойствах и влиянии природы внедряемого вещества (интеркалата) на характерные особенности процесса образования и свойства СВГ.

Наиболее распространенным методом исследования процесса образования СВГ является электрохимический синтез в режиме постоянного тока или циклическая вольтамперометрия. На основе данных, полученных в процессе синтеза и с использованием математического аппарата современной термодинамики, были рассчитаны термодинамические функции образования БГ разных ступеней в стандартных условиях [1–4]. Уникальным свойством соединений

внедрения является их способность многократно увеличивать свой объем, вспениваясь при термоударе. Этим свойством обладает как СВГ, так и продукт его гидролиза. Исследование БГ методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГ) показали, что разложение БГ сопровождается одностадийной потерей массы образца и эндотермическим эффектом при температуре ниже температуры кипения серной кислоты. Было установлено, что степень расширения СВГ зависит от скорости нагрева, и можно подобрать некоторую минимальную скорость нагрева, при которой образец СВГ не будет вспениваться [5].

В настоящее время изучены термические свойства СВГ, синтезированных в системах: графит– $\text{HNO}_3$ , графит– $\text{HNO}_3$ – $\text{CH}_3\text{COOH}$  и графит– $\text{HNO}_3$ – $\text{H}_3\text{PO}_4$  [6]. Для этих соединений установлены значения температуры начала деинтеркалирования и энтальпии протекающей реакции. Однако приведенные в литературе данные о бисульфате графита дают лишь общие представления о механизме протекания реакции деинтеркалирования, несмотря на ее значимость в аспекте промышленного использования.

Настоящая работа посвящена изучению термических свойств СВГ, полученных в системе графит– $\text{H}_2\text{SO}_4$ – $\text{R}$  ( $\text{R} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ) с исследованием состава газовой фазы методами ИК-спектроскопии Фурье и масс-спектрометрии.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для получения СВГ использовали графит, 94%-ю серную кислоту ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ), дистиллированную воду ( $d = 1,00 \text{ г/см}^3$ ), этиловый спирт ( $d = 0,79 \text{ г/см}^3$ ), пропионовую кислоту ( $d = 0,99 \text{ г/см}^3$ )\*.

В работе использовали образцы высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1-ТМО, полученного методом термомеханической обработки при температуре свыше  $3000^\circ\text{C}$ , с углом разориентации кристаллитов относительно оси «с»  $\sim 1^\circ$  и содержанием углерода 99,999 %. Межплоскостное расстояние для образцов квазимонокристаллов составляло  $3,354$ – $3,359 \text{ \AA}$ . Растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разных концентраций для синтеза бисульфата графита получали смешиванием 94%-й серной кислоты и дистиллированной воды, этилового спирта или пропионовой кислоты в соответствующих пропорциях с дальнейшим уточнением концентрации денсиметрическим методом.

Для получения образцов СВГ электрохимическим способом использовали анодное окисление пластинок

графита массой  $5$ – $10 \text{ мг}$  в электролите в гальваностатическом режиме с силой тока  $500 \text{ мкА}$  (в течение  $1 \text{ с}$ ) и  $100 \text{ мкА}$  (все остальное время синтеза). Синтез проводили в герметичной стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Для анодной поляризации графитового образца использовали прибор «ЭЛ-02.083», программное обеспечение которого позволяет регистрировать потенциал во времени на мониторе компьютера в режиме «online». Точность поддержания тока, согласно техническим характеристикам прибора, составляла  $\pm 0,5\%$  от задаваемого значения. Погрешность измерения потенциала  $\pm 0,5\%$ . Все электрохимические эксперименты проводили при комнатной температуре ( $20^\circ\text{C}$ ) на воздухе. Электродом сравнения служил ртуть-сульфатный электрод (потенциал  $+0,615 \text{ В}$  относительно стандартного водородного электрода).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре «ARL X'TRA» (корпорация «THERMO», США–Швейцария) ( $\text{Cu-K}_{\alpha 1+2}$  излучение,  $\lambda = 1,5406$  и  $1,5443 \text{ \AA}$ , геометрия съемки на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор) в специальной кварцевой кювете под пленкой из тефлона, обеспечивающей фиксацию образцов в кювете и изоляцию от влаги воздуха. Съемку проводили в интервале углов скольжения  $20^\circ$ – $60^\circ$  (шаг сканирования  $0,02^\circ$ , экспозиция  $0,3 \text{ с}$  в каждой точке). Точность определения межплоскостного расстояния при использовании в качестве стандарта кремния высокой чистоты составила  $0,01 \text{ \AA}$ . Математическую обработку рентгенограмм проводили по методу наименьших квадратов.

Массу СВГ, полученного на монокристаллах графита, определяли гравиметрически и затем находили привес соединений внедрения по формуле:

$$\Delta m = (m_{\text{СВГ}} - m_0)/m_0 \cdot 100\%,$$

где  $m_{\text{СВГ}}$  – масса соединения внедрения, а  $m_0$  – масса исходного образца графита. Синтезированные образцы тщательно высушивали фильтровальной бумагой, а затем взвешивали на аналитических весах с точностью до  $0,00001 \text{ г}$ . Погрешность в определении  $\Delta m$  составляла  $\pm 2\%$ .

Содержание серы в образце определяли на эксперсс-анализаторе серы АС-7932. Сущность метода состоит в полном сжигании образца в токе кислорода при  $1000^\circ\text{C}$  и кулонометрическом титровании газовой фазы. Относительная погрешность определения массовой доли серы в образцах составляет не более  $5\%$ .

\*Все реактивы марки «х.ч.».

Синхронный термический анализ, представляющий собой совокупность термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), с анализом исходящих газов методом Фурье-ИК-спектроскопии, проводили на синхронном термоанализаторе «NETZSCH STA 449C Jupiter» с совмещенным Фурье-ИК-спектрометром «Bruker Tensor 27», или масс-спектрометром «NETZCH Aolos». Изучение образцов СВГ проводили в интервале температур 30–500°С в потоке азота (50 мл/мин) со скоростью нагрева 10 К/мин. В качестве держателя образца использовали платиновые тигли, а в качестве сенсора термопару Pt–Pt/Rh. После проведенного анализа снимали РФА.

**Результаты и их обсуждение**

**Синтез соединений внедрения в графит.** Условия электрохимической обработки графита и основные характеристики полученных образцов представлены в табл. 1. В 94%-й серной кислоте был получен весь спектр соединений внедрения в графит (I–III ступени). Понижение содержания серной кислоты в электролите при разбавлении растворителем (H<sub>2</sub>O,

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH) сопровождается повышением номера предельно насыщенной ступени СВГ, и при некоторой концентрации вообще не происходит внедрения кислоты в графитовую матрицу. Как показано в табл. 1, пороговая концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при которой наблюдается образование СВГ, определяется природой растворителя. Так, например, в водных растворах серной кислоты порог внедрения лежит в области 10%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Замена растворителя (воды на этиловый спирт) резко сужает область внедрения: образование смеси СВГ высоких ступеней и графита можно получить в электролите с содержанием серной кислоты не менее 50%. Поведение графита в пропионовокислых растворах серной кислоты несколько иное: порог внедрения лежит в области концентрации ~1%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Однако независимо от выбранного растворителя наблюдается общая тенденция поведения графита в разбавленных растворах серной кислоты: ужесточение условий синтеза одноименной ступени, которое выражается в увеличении затраченного электричества и повышении потенциала образования. По всей вероятности, это связано с протеканием побочных процессов.

Т а б л и ц а 1

Условия электрохимической обработки графита и основные характеристики СВГ, полученных в системе графит–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–R

R	C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , %	Q, Кл/г	E <sub>Hg<sub>2</sub>/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , В	n (I <sub>c</sub> , Å)	d <sub>i</sub> , Å	Δm, %	S, %	C <sub>p</sub> <sup>+</sup>	C <sub>x</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> O	94	340	1,40	I (7,98)	7,98	106	17	C <sub>24</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7,7</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		150	0,95	II (11,33)	7,98	52	11	C <sub>54</sub> <sup>+</sup>	C <sub>15,7</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		100	0,80	III (14,67)	7,97	36	8,6	C <sub>80</sub> <sup>+</sup>	C <sub>22,8</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	70	170	1,46	II (11,20)	7,85	50	11	–	C <sub>15,9</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	50	330	1,75	III (14,54)	7,84	35	8,5	–	C <sub>23,2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	30	1500	1,62	VI (24,50)	7,75	23	–	–	–
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	70	300	1,51	II (11,21)	7,86	50	11	–	C <sub>15,9</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	70	350	1,47	I (7,94)	7,94	100	13	C <sub>23</sub> <sup>+</sup>	C <sub>7,7</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>0,77</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>0,23</sub>
		170	1,24	II (11,28)	7,93	49	7,6	C <sub>47</sub> <sup>+</sup>	C <sub>15</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>0,67</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>0,33</sub>
	50	170	1,39	II (11,27)	7,92	48	7,6	C <sub>47</sub> <sup>+</sup>	C <sub>15</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>0,67</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>0,33</sub>
	30	170	1,61	II (11,27)	7,92	48	7,6	C <sub>47</sub> <sup>+</sup>	C <sub>15</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>0,67</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>0,33</sub>
	10	120	1,18	III (14,60)	7,90	30	5,2	C <sub>67</sub> <sup>+</sup>	C <sub>24,7</sub> (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) <sub>0,63</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH) <sub>0,37</sub>

На основании данных РФА, гравиметрии и химического анализа на содержание серы были определены брутто-формулы синтезированных соединений:  $C_{7,7n}H_2SO_4$  (для СВГ, полученных в водных и спиртовых растворах серной кислоты) и  $C_{7,7n}(H_2SO_4)_{0,68}(C_2H_5COOH)_{0,32}$  (для СВГ, синтезированных в комплексном электролите с пропионовой кислотой). Таким образом, было однозначно показано, что вода и этиловый спирт не способны совнедряться в графитовую матрицу в комплексных электролитах и полученные в этих системах образцы представляют собой бинарное СВГ – бисульфат графита, отличающийся степенью дефектности графитовой решетки. В системе графит –  $H_2SO_4$  –  $C_2H_5COOH$  образуются тройные СВГ, содержащие молекулы обеих кислот.

**Исследование термических свойств СВГ.** Настоящий раздел посвящен термическому анализу полученных СВГ, который позволит выявить более тонкие различия в свойствах этих соединений.

**Система графит–94%-я  $H_2SO_4$ .** На первом этапе работы был проведен комплексный термический анализ образцов БГ I–III ступеней, синтезированных в системе графит–94%-я  $H_2SO_4$ . В дальнейшем полученные в этой системе результаты будут считаться эталонными. На рис. 1 представлены кривые I–III ступеней бисульфата графита: ДСК (а) и ТГ (б).

На кривых ДСК образцов бисульфата графита I–III ступеней наблюдается наложение двух эндозффектов, которые, по всей вероятности, объясняются переходом из низших ступеней в высшие по мере нагревания образцов бисульфата графита. На ДСК-кривой БГ I также имеет место незначительный экзотермический эффект при температуре 110–150°C, природа которого не изучена.

Методом РФА показано, что во всех случаях при 170°C наблюдается частичное разложение исходной ступени, сопровождающееся образованием СВГ с номером ступени на единицу выше исходного. Начиная с этой точки  $H_2SO_4$  существует в двух видах: связанной кислоты, как интеркалат в матрице СВГ, и свободной, адсорбированной на поверхности образца. Поэтому измеренный тепловой эффект представляет собой совокупность эффектов деинтеркалирования и испарения кислоты. Температурные протяженности тепловых эффектов, энтальпии деинтеркалирования, приведенные на 1 моль графита, представлены в табл. 2. Как можно видеть, потеря массы образцов происходит в два этапа, причем основная потеря массы происходит при температуре 170–330°C. Данные ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии показывают, что первая потеря массы сопровождается выделением воды, а вторая (основная) – выделением воды, кислорода, оксидов

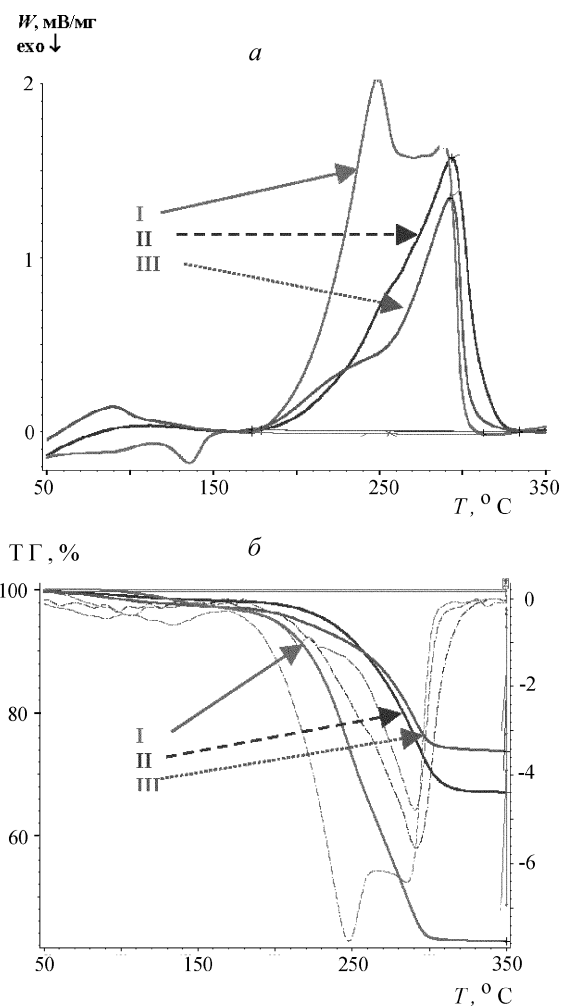


Рис. 1. ДСК (а) и ТГ (б) кривые БГ I–III ступеней

серы и углекислого газа, т.е. именно в интервале температур 170–330°C происходит деинтеркалирование кислоты из графитовой матрицы. Наличие оксидов серы в газовой фазе обусловлено дефрагментацией молекул серной кислоты в масс-спектрометре под действием большого импульса тока. Наиболее устойчивой формой серы в этих условиях является SO.

Как видно из табл. 2, по мере роста номера ступени происходит сдвиг тепловых эффектов в область более высоких температур, что свидетельствует об увеличении термической устойчивости в ряду БГ III > БГ II > БГ I. Величина энтальпии деинтеркалирования в пересчете на 1 моль графита в этом ряду понижается, так как с увеличением номера ступени уменьшается количество кислоты, приходящееся на единицу массы графита (привес).

**Система графит– $H_2SO_4$ – $H_2O$ .** Различия в значениях толщины заполненного слоя ( $d_p$ ), потенциала образования ( $E_{Hg/Hg_2SO_4}$ ) бисульфата графита, синтезированного в водных растворах серной кислоты

Т а б л и ц а 2

Данные термического анализа образцов СВГ, синтезированных в системе графит–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–R

Образец	R (C <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , %)	T <sub>нач.</sub> , °C	T <sub>кон.</sub> , °C	T <sub>пика.</sub> , °C	Δm*, %	ΔH <sub>разл.</sub> , Дж/г (СВГ)	ΔH <sub>деинт.</sub> , Дж/г (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	ΔH <sub>деинт.</sub> , кДж/моль·С
БГ I	H <sub>2</sub> O (94)	160	237, 281	310	55	855	1550	22.9
БГ II		170	308	360	33	504	1647	9.0
БГ III		175	370	293	24	385	1631	6.0
БГ III	H <sub>2</sub> O (50)	50	160	95	4	199	728	3.2
		165	330	268	22	329	1253	5.1
БГ II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (70)	50	160	95	4	120	361	2.2
		165	330	280	33	469	1410	8.4
ТСВГ II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH (50)	60	280	230	4	308	978	5.4
				257	32			

Δm\* – потеря массы образца в процессе термической обработки.

различной концентрации и 94%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дают основания ожидать изменения термических свойств одноименной ступени бисульфата графита. Рассмотрим влияние условий синтеза на термические свойства бисульфата графита на примере III ступени, полученной в 50%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (БГ\*III) и в 94%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (БГ III).

На рис. 2 представлены кривые ДСК и ТГ бисульфата графита\* III ступени, синтезированного из 50%-го раствора серной кислоты. Как можно видеть, термогравиметрическая кривая также, как и в случае БГ III, имеет ступенчатый характер, на первом этапе при 50–150°C потеря массы составляет 4%, второй шаг при 170–340°C сопровождается потерей 22,1% массы образца. Масс-спектрометрические исследования показали, что первая потеря массы сопровождается выделением воды, а при более высоких температурах в газовой фазе находятся частицы с соотношением m/z: 18 (H<sub>2</sub>O), 34 (H<sub>2</sub>S), 44 (CO<sub>2</sub>), 48 (SO) и 64 (SO<sub>2</sub>). Как отмечалось выше, поляризация графита в разбавленных растворах серной кислоты сопровождается образованием поверхностно-функциональных групп, в которых атомы углерода ковалентно связаны с атомами кислорода. Поэтому первый эндоэффект на кривой БГ\*III, по-видимому, отвечает разложению этих ПФГ с выделением воды и диоксида углерода. Наличие воды и оксидов серы говорит о деинтеркалировании серной кислоты в этой области, а присутствие сероводорода и диоксида углерода свидетельствует, по-видимому, о протекании окислительно-восстановительного про-

цесса с участием серной кислоты и графитового образца, приводящего к окислению некоторого количества графита до CO<sub>2</sub> и частичному восстановлению H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до H<sub>2</sub>S. На кривой ДСК БГ\* III наблюдается два эндоэффекта, температурная протяженность которых совпадает с областями потери массы, в то время как на кривой ДСК БГ III есть лишь один несимметричный эффект, отвечающий основной потере массы.

Как видно из табл. 2, снижение концентрации интеркалата (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) в электролите приводит к изменению термических свойств СВГ. Например, суммарный тепловой эффект разложения БГ\*III ступени, рассчитанный как на моль графита, так и приведенный к единице массы кислоты, больше одноименных величин для БГ III. Также следует отметить, что тепловые эффекты разложения БГ\*III по сравнению с БГ III сдвинуты в область более низких температур, что свидетельствует о меньшей термической устойчивости одноименных ступеней, полученных в разбавленных водных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Система графит–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.** Ранее уже отмечалось схожее поведение растворителей, таких как этиловый спирт и вода, в процессе синтеза СВГ с серной кислотой [7]. Теперь более подробно рассмотрим влияние растворителя на свойства продуктов синтеза на примере II ступеней бисульфата графита, полученных в 94%-й H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (БГ II) и 70%-м спиртовом растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (БГ\*II). Результаты термического анализа БГ II и БГ\*II представлены на рис. 3 и в табл. 2.

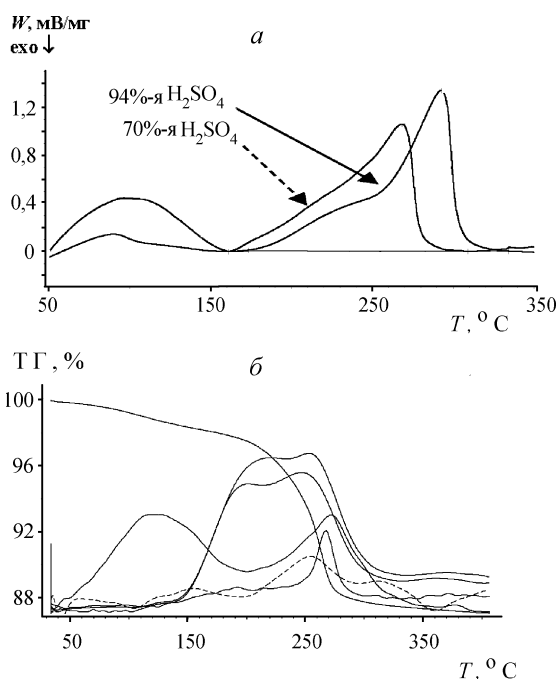


Рис. 2. ДСК (а) кривые БГ\* III и БГ III и ТГ (б) – кривая БГ\* III с масс-спектром исходящих газов

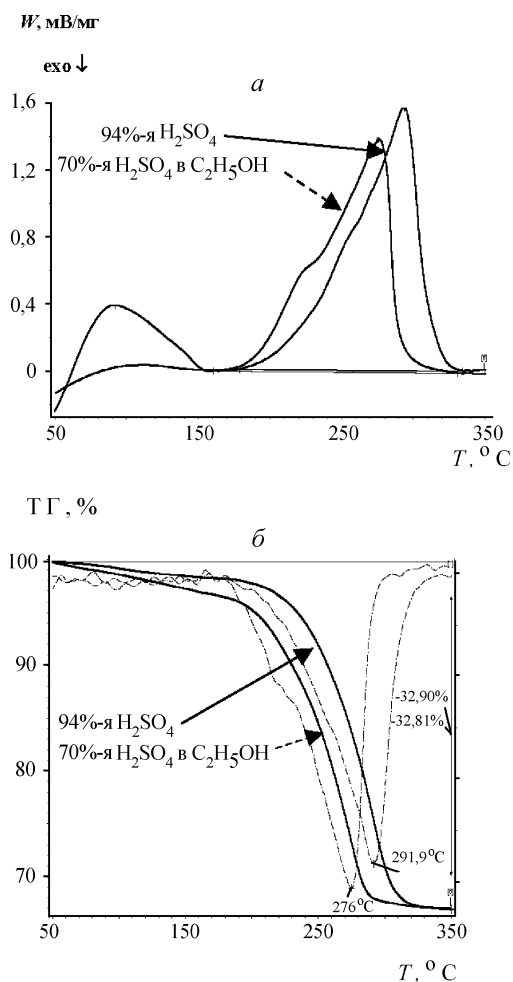


Рис. 3. Кривые ДСК (а) и потери массы (б) образцов БГ II ступени

Заметные отличия наблюдаются на кривых ДСК: 1) имеет место дополнительный эффект на кривой БГ\*II в области температур 60–150°C, 2) эндоэффект при 170–360°C для обоих образцов является несимметричным, что свидетельствует о наложении двух эффектов, и на кривой БГ\*II плечо второго эффекта более заметно, чем на кривой БГ II. Наличие эндоэффекта при температуре ниже 150°C, по всей вероятности, отвечает разложению ПФГ. ИК-спектроскопическое исследование образца БГ\*II однозначно показало, что внедрения спирта в графитовую матрицу не происходит.

Как показано на рис. 3, б, потеря массы обоих образцов происходит в два этапа, причем основная потеря наблюдается в области температур 170–360°C. Итоговое значение  $\Delta m^*$  практически одинаково для обоих образцов и составляет 32,6 и 33,3% для БГ II и БГ\*II соответственно.

Как видно из табл. 2, температурная область теплового эффекта БГ\*II сдвинута в область более

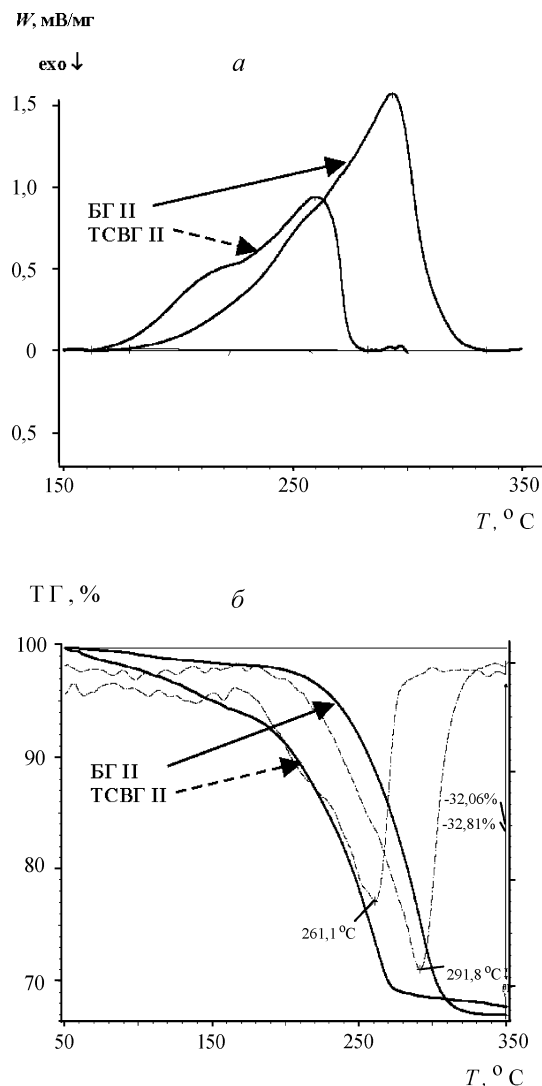


Рис. 4. Кривые ДСК (а) и ТГ (б) образцов БГ II и ТСВГ II ступени

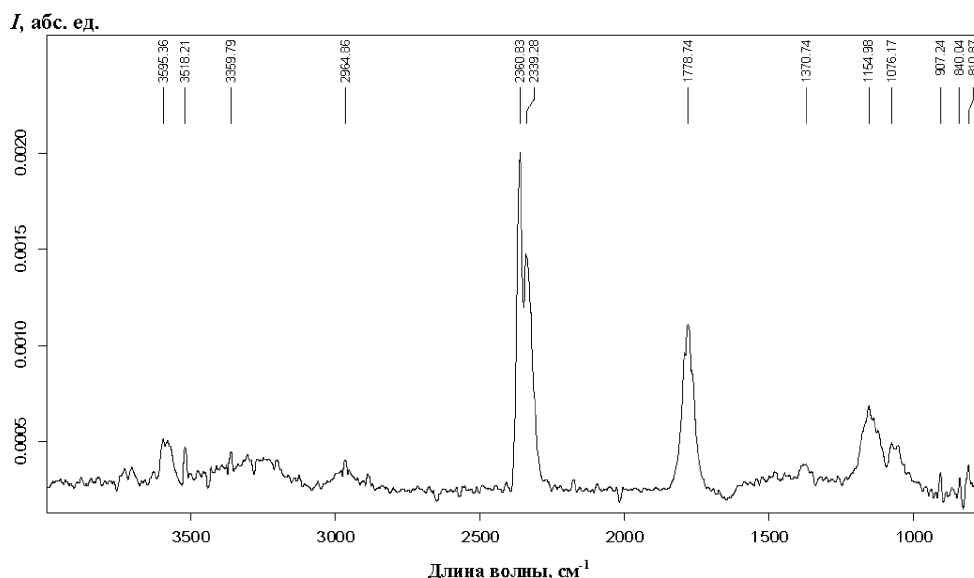


Рис. 5. ИК-спектр газовой фазы, выделяющейся при нагревании ТСВГ II до 130°C

низких температур, что говорит об уменьшении термической стабильности одноименной ступени по мере разбавления кислоты этиловым спиртом. Как и в случае бисульфата графита, полученного в водных растворах серной кислоты, разложение БГ\*II происходит с большими затратами теплоты, чем разложение БГ II.

**Система графит–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH.** Как было показано ранее [7], пропионовая кислота как растворитель принципиально отличается от воды и этанола тем, что позволяет получить новые тройные соединения, в которых наряду с молекулами серной присутствуют молекулы пропионовой кислоты. Поэтому следует ожидать существенных отличий термических свойств ТСВГ по сравнению с бисульфатом графита. Проведем сравнительный анализ данных термического анализа образцов БГ и ТСВГ II ступени.

На рис. 4 представлены кривые ДСК и ТГ для БГ и ТСВГ. Вид кривой ДСК для ТСВГ существенно отличается от вида кривой БГ: эндоэффект на ДСК для ТСВГ представляет собой наложение нескольких эффектов, что свидетельствует, по-видимому, о неоднородном удалении интеркалата из графитовой матрицы, которое обусловлено разницей температур кипения внедренных кислот (141 и 280°C для пропионовой и серной кислоты соответственно).

Кривые потери массы имеют ярко выраженный двухступенчатый характер: основная потеря массы происходит при температуре выше 150°C и составляет 32,6 и 31,5% для БГ II и ТСВГ II соответственно. Второй этап потери массы образца ТСВГ сдвинут в область более низких температур.

Как свидетельствуют данные табл. 2, область теплового эффекта сдвигается в сторону более низких температур, а значения энтальпии разложения, приведенные на 1 моль графита и на единицу массы интеркалата, уменьшаются при переходе от БГ II к ТСВГ II, что говорит о меньшей устойчивости ТСВГ по сравнению с бисульфатом графита.

ИК-спектроскопические исследования газовой фазы, выделяющейся при температурной обработке образца ТСВГ II при 130°C, представлены на рис. 5. Сравнение полученного спектра с базой данных показало, что в газовой фазе при данной температуре присутствует вода, углекислый газ (2360 и 2339 см<sup>-1</sup>) и пропионовая кислота (1076, 1155, 1370, 1779, 2965, 3595 см<sup>-1</sup>).

Термическая обработка исследуемых образцов, согласно данным РФА, приводит к полному деинтеркаливанию внедренного вещества, и конечным продуктом является графит ( $d_{001} = 3,36 \text{ \AA}$ ).

Изучено влияние природы растворителя на свойства соединений внедрения в графит. Показано, что по мере увеличения содержания воды и этилового спирта в электролите поляризация образца приводит к существенному «переокислению» графитовой матрицы, что выражается в аномально низких значениях толщины заполненного слоя (7,85 и 7,75 Å в 50-ти и 30%-м водных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соответственно). Брутто-состав бисульфата графита, синтезированного в водных и спиртовых растворах – C<sub>7,7n</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Впервые синтезированы тройные соединения внедрения в графит I–III ступеней в электролите H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH с содержанием H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от 10 до 70%.

Состав ТСВГ –  $C_{7,7n}(H_2SO_4)_{0,68}(C_2H_5COOH)_{0,32}$ , причем по мере увеличения номера ступени наблюдается незначительное увеличение содержания пропионовой кислоты в соединениях. Показано, что ТСВГ неустойчивы и при длительной поляризации переходят в бисульфат графита. Толщина заполненного слоя ТСВГ составляет 7,94 Å.

Впервые проведено систематическое исследование термических свойств соединений, синтезированных в системе графит– $H_2SO_4$ –R (R =  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_5COOH$ ). Показано, что независимо от природы растворителя соединения, полученные в комплексном электролите, обладают меньшей термической устойчивостью, чем бисульфат графита, синтезированный в 94%-й  $H_2SO_4$ . Этот факт прежде всего

находит отражение в понижении температуры начала разложения СВГ. Методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии определен состав газовой фазы, выделяющейся при термическом разложении соединений внедрения графита. Показано, что при нагревании СВГ, полученных в комплексном электролите, в интервале температур 50–150°C происходит разложение поверхностно активных групп с выделением воды. Нагревание образцов выше 170°C сопровождается деинтеркалированием внедренного вещества, о чем свидетельствует появление в газовой фазе оксидов серы, диоксида углерода и воды.

Определены энтальпии разложения СВГ, значения которых находятся на уровне Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и составляют 6–22 кДж/моль·С.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fiang J., Beck F.* // Carbon. 1992. **30**. P. 223.
2. *Aronson S., Frishberg C., Frankl G.* // Carbon. 1971. **9**. P. 715.
3. *Metrot A., Fuzellier H.* // Carbon. 1984. **22**. P. 131.
4. *Avdeev V.V., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V., Sorokina N.E., Semenenko K.N., Finaenov A.I.* // Carbon. 1992. **30**. P. 825.
5. *Furdin G.* // Fuel. 1998. **77**. P. 479.
6. *Maksimova N.V., Sorokina N.E., Shornikova O.N., Avdeev V.V.* // J. Phys. Chem. Solids. 2004. **65**. P. 177.
7. *Шорникова О.Н., Сорокина Н.Е., Максимова Н.В., Авдеев В.В.* // Неорг. мат. 2005. № 2.

Поступила в редакцию 13.01.05.

## THERMAL PROPERTIES OF THE GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS, SYNTHESIZED IN THE GRAPHITE– $H_2SO_4$ –R SYSTEM (R = $H_2O$ , $C_2H_5OH$ , $C_2H_5COOH$ )

O.N. Shornikova, N.Ye. Sorokina, N.V. Maksimova, V.V. Avdeev

(Division of Chemical Technology and New Materials)

The systematic investigation of the thermal properties of graphite intercalation compounds (GIC), synthesized in the electrolyte made of  $H_2SO_4$  – R solutions (R =  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_5COOH$ ), was carried out for the first time. The composition of the gaseous phase involved during decomposition of the GIC was analyzed by IR – spectroscopy and mass – spectrometry. It is shown that GICs synthesized in the combined electrolyte are less stable than those obtained in 94%  $H_2SO_4$  independently of the solvent nature. It is established the deintercalation of the acids from graphite matrix starts at 150–170°C. Further thermal treatment of the GICs results absolute deintercalation of the acids and the final product is graphite ( $d_{001} = 3.36$  Å). The enthalpies of decomposition were determined, they are equal to 5–22 kJ/molC and do not surpass Van-der-Vaals interactions.