

## ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

УДК 546.26-162

### СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА С $\text{HNO}_3$

В. В. Авдеев, Н. Е. Сорокина, О. А. Тверезовская, И. Ю. Мартынов, А. В. Сеземин

(кафедра химии и физики высоких давлений)

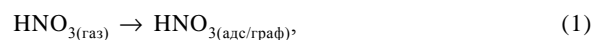
**Исследовано влияние концентрации азотной кислоты, а также массового соотношения графит :  $\text{HNO}_3$  на фазовый состав продуктов внедрения. Определены концентрационные области образования нитрата графита V–II ступеней. Установлено, что самопроизвольное внедрение  $\text{HNO}_3$  начинается при концентрации кислоты ~75%. Показано, что для синтеза VI–IV ступеней нитрата графита необходимая концентрация  $\text{HNO}_3$  составляет 75–80%, III ступени – 85–90%, II ступени – >95%. Уменьшение удельного по отношению к графиту расхода азотной кислоты сдвигает концентрационные области образования нитрата графита в сторону увеличения номера ступени соединения внедрения. Комплексом физико-химических методов изучены некоторые свойства нитрата графита и продукта его гидролиза – окисленного графита.**

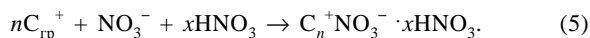
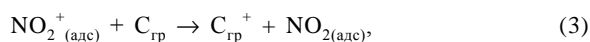
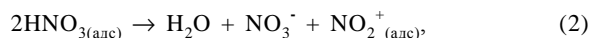
Как известно, графит образует соединения внедрения (СВГ) с обширным рядом различных химических реагентов. В частности, при химическом или электрохимическом окислении графита в растворах сильных неорганических кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и др.) возможно получение так называемых солей графита (хлората, нитрата, бисульфата графита). Процесс образования и свойства бисульфата графита явились предметом многочисленных исследований в связи с большой практической значимостью этого соединения [1–3]. Сведений об условиях синтеза и химическом поведении СВГ с  $\text{HNO}_3$  существенно меньше. Анализ литературы показал, что имеется практически единственное упоминание в фундаментальной работе Рюдорфа [1] о синтезе нитрата графита (НГ) I–V ступеней при использовании дымящей и 68%-й  $\text{HNO}_3$ , взятых при различных массовых соотношениях, причем II ступень

образуется в 98%-й  $\text{HNO}_3$ , синтез I ступени нитрата графита возможен в 98%-й  $\text{HNO}_3$ , насыщенной  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Следует отметить, что в работах [4, 5] основное внимание уделялось исследованию процессов газофазного внедрения  $\text{HNO}_3$  в высокоориентированный пиролитический графит.

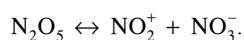
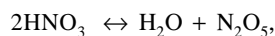
На наш взгляд, отсутствие систематических исследований процессов, протекающих в системе графит– $\text{HNO}_3$ , затрудняет трактовку результатов в этой достаточно сложной системе. Кроме того, азотная кислота, в отличие от серной, является самовнедряющимся агентом, т. е. для внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит не требуется дополнительного окислителя.

Процесс газофазного внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит, согласно Форсману [4], можно представить в следующем виде:





Реакция (2) аналогична известной реакции диссоциации концентрированной  $\text{HNO}_3$  в жидкой фазе:



Как можно видеть, протекание реакций внедрения  $\text{HNO}_3$  в графит обусловлено образующимися в системе ионами нитрония  $\text{NO}_2^+$ , которые выступают в роли окислителя графитовой матрицы, а в межслоевые пространства макрокатиона графита внедряются нитрат-ионы  $\text{NO}_3^-$  и молекулы  $\text{HNO}_3$ .

#### Экспериментальная часть

В работе использовали природный чешуйчатый графит марки «ос.ч.» с размером частиц 200 мкм, 58%-ю азотную кислоту марки «х.ч.» и дымящую 98.6%-ю  $\text{HNO}_3$ . Растворы  $\text{HNO}_3$  промежуточных концентраций готовили смешиванием указанных кислот в соответствующих пропорциях с дальнейшим уточнением концентрации титриметрическим методом анализа.

Синтез нитрата графита проводили по следующей методике: в герметичный стеклянный сосуд, снабженный двумя патрубками для продува реактора воздухом, помещали навеску графита массой 5–10 г, вводили определенное количество  $\text{HNO}_3$  и перемешивали реакционную смесь в течение 30–120 мин. Периодически реактор продували воздухом для удаления из реакционной зоны  $\text{NO}_2$  – продукта восстановления азотной кислоты.

Фазовый состав продуктов реакции контролировали методом РФА (дифрактометр ДРОН-2,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Концентрацию  $\text{HNO}_3$  варьировали от 71 до 98%, массовые соотношения графит :  $\text{HNO}_3$  изменяли в пределах от 1 : 0.8–1 : 2 (область жидкофазного синтеза) до 1 : 0.1 – 1 : 0.6 (область так называемого «сухого» метода синтеза).

Гидролиз СВГ проводили добавлением в реактор дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  с удельным расходом 10 мл/г  $\text{HNO}_3$  при перемешивании с последующей промывкой окисленного графита на фильтре. Привес и степень термического расширения окисленного графита определяли по стандартным методикам [6].

Измерение редокс-потенциалов используемых растворов  $\text{HNO}_3$  осуществляли с помощью платинового электрода, который помещали в ячейку, заполненную анализируемым раствором кислоты. Электродом сравнения служил

хлорсеребряный электрод с насыщенным раствором  $\text{KCl}$ . Потенциал фиксировали с точностью до 1 мВ.

#### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты исследования процесса внедрения  $\text{HNO}_3$  различной концентрации в графит при массовом соотношении графит :  $\text{HNO}_3 = 1 : 2$ .

Как можно видеть, фазовый состав продуктов синтеза в значительной степени определяется концентрацией кислоты. Образование нитрата графита в 71%-й  $\text{HNO}_3$  не наблюдалось даже при увеличении времени химической обработки до нескольких суток. Таким образом, пороговая концентрация внедрения азотной кислоты находится, по видимому, вблизи 75%. Скорость процесса при этой концентрации очень низка. Образование гомогенной VI ступени фиксируется только через сутки. Характерной чертой процесса является его плохая воспроизводимость: продукты, полученные в серии экспериментов с использованием 75%-й  $\text{HNO}_3$ , были представлены либо VI ступенью нитрата графита, либо смесью VI и более высоких ступеней, либо смесью VI с некоторым количеством фазы исходного графита. С увеличением концентрации  $\text{HNO}_3$  наблюдается закономерное снижение номера ступени нитрата графита. В 80%-й  $\text{HNO}_3$  образуется смесь IV+V ступеней, в 85–90%-й  $\text{HNO}_3$  – III ступень, в > 95%-й  $\text{HNO}_3$  – II ступень нитрата графита. Следует отметить, что определенные нами концентрационные области образования II–V ступеней нитрата графита в основном согласуются с литературными данными [1].

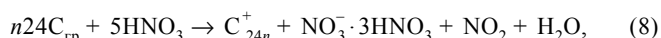
Переход от высших ступеней к низшим по мере увеличения концентрации  $\text{HNO}_3$ , очевидно, связан с увеличением окислительной способности 75–98%-й  $\text{HNO}_3$ . Действительно, как показали потенциометрические исследования растворов  $\text{HNO}_3$ , в указанном диапазоне концентраций стационарные потенциалы азотной кислоты относительно хлорсеребряного электрода сравнения увеличиваются от 0.995 В (75%-я  $\text{HNO}_3$ ) до 1.285 В (98%-я  $\text{HNO}_3$ ). Таким образом, номер ступени нитрата графита определяется, как и при синтезе бисульфата графита [2, 3], потенциалом окислительного раствора. Это подтверждает наиболее общую закономерность образования СВГ – наличие пороговых значений концентрации окислительного агента или создание определенного потенциала при анодной поляризации графита для получения *n*-ступени СВГ, высказанную еще Уббелоде [7].

Как известно, при взаимодействии азотной кислоты с графитом окислителем является ион нитрония. Форсманом [4] было показано, что с разбавлением кислоты реакция (2) смещается влево, содержание  $\text{NO}_2^+$  уменьшается и, согласно [8], при соотношении  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  ион нитрония не удается обнаружить. С этой точки зрения понятны рост окислительного потенциала  $\text{HNO}_3$  при увеличении концентрации кислоты и существование концентрационных областей образования определенных ступеней

нитрата графита. В настоящей работе показано, что окислительно-восстановительного потенциала 98%-й  $\text{HNO}_3$  (1.285 В) достаточно для образования лишь второй ступени СВГ. Для образования первой ступени нитрата графита необходим более высокий потенциал окислительной среды, который можно достичь либо насыщением раствора  $\text{N}_2\text{O}_5$  [1], либо анодным окислением графита в 98%-й  $\text{HNO}_3$  [9]. В работе [9] показано, что образование первой ступени нитрата графита происходит при анодном окислении графита при потенциале выше  $\sim 2.1$  В.

На рисунке представлены результаты исследования влияния массового соотношения графит :  $\text{HNO}_3$  на фазовый состав продуктов синтеза. Из рисунка следует, что фазовый состав продуктов реакции не только определяется концентрацией кислоты, но также зависит от массового соотношения графит :  $\text{HNO}_3$  ( $t : ж$ ). На примере внедрения 98%-й  $\text{HNO}_3$  в графит можно рассмотреть влияние параметра  $t : ж$  на номер ступени СВГ (табл. 2). В избытке кислоты, т.е. при соотношении  $1 : 0.8$  и более, наблюдается образование II ступени. При указанных соотношениях реализуются условия жидкофазного синтеза, когда химическая обработка графита проводится с использованием избыточного по отношению к стехиометрии количества кислоты, и реакционная смесь представляет собой суспензию графита в растворе  $\text{HNO}_3$ .

Соотношение  $t : ж = 1 : 0.6$  отвечает стехиометрии реагентов для образования II ступени нитрата графита по следующему общепринятому уравнению:



где  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  – номер ступени соединения внедрения. Согласно уравнению (8),  $t : ж = 1 : 0.4$  и  $1 : 0.2$  отвечают стехиометрии реагентов для образования III и IV ступеней нитрата графита соответственно.

Наши исследования показали, что использование стехиометрических соотношений графит :  $\text{HNO}_3$  для образования  $n$ -ступени всегда ведет к получению более высоких  $(n+1)$ -ступеней нитрата графита. Так, вместо ожидаемой II

ступени СВГ при  $t : ж = 1 : 0.6$  в 98%-й  $\text{HNO}_3$  фиксируется образование только III ступени нитрата графита. Аналогичная закономерность наблюдается и для других исследованных концентраций  $\text{HNO}_3$ . Это может быть связано с несколькими обстоятельствами. Как видно из предложенного уравнения реакции, в процессе взаимодействия графита с  $\text{HNO}_3$  происходит образование воды, поэтому концентрация  $\text{HNO}_3$  уменьшается (о влиянии концентрации  $\text{HNO}_3$  на номер ступени нитрата графита было сказано выше). Кроме того, возможны потери легколетучей кислоты при удалении газообразных продуктов восстановления ( $\text{NO}_2$ ), предусмотренном методикой синтеза. При взаимодействии графита с  $\text{HNO}_3$  всегда происходит непосредственное окисление поверхности графита с образованием различных функциональных кислородсодержащих группировок, что также приводит к дополнительному расходу кислоты.

При  $t : ж \leq 1 : 0.6$  реакционная масса представляет собой порошок графита, слегка смоченный  $\text{HNO}_3$ . Внедрение азотной кислоты в графит осуществляется не только за счет взаимодействия графита с 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. Получение СВГ с использованием минимального количества кислоты открывает широкие перспективы для практического применения этого метода в технологии производства окисленного графита и пенографита.

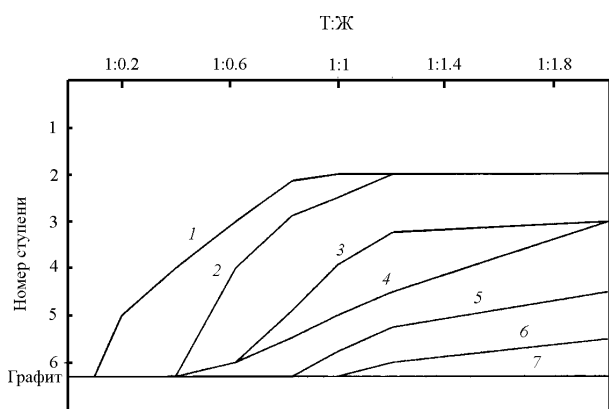
Анализ научно-технической литературы показывает, что в последние годы окисленный графит (ОГ), продукт гидролиза СВГ с  $\text{HNO}_3$ , находит все большее практическое применение, частично вытесняя ОГ, полученный по бисульфатной технологии [10–12]. В связи с этим мы исследовали некоторые важные для практических целей свойства нитратного окисленного графита. Методом РФА было установлено, что в отличие от бисульфата графита разложение нитрата графита под действием воды протекает не полностью. В гидролизованных образцах практически всегда, независимо от номера ступени нитрата графита и условий гидролиза, наряду с графитовой фазой присутствуют фазы высших ступеней нитрата графита. Причем, их количество не зависит от номера ступени исходного СВГ и может колебаться в довольно широких пределах (по нашей оценке, от следовых количеств до 2–15%). Гравиметрическим методом анализа установлено, что увеличение веса графитового образца после внедрения  $\text{HNO}_3$  и последующего гидролиза СВГ небольшое и составляет 10–15% (II ступень НГ), 6–8% (III ступень) и всего 2–3% (IV ступень).

Уникальной особенностью окисленного графита, как известно, является его способность вспениваться при нагревании, проводимом в режиме термоудара. В этом случае создается избыточное давление газообразных продук-

Т а б л и ц а 1

**Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на фазовый состав нитрата графита (массовое соотношение графит :  $\text{HNO}_3 = 1 : 2$ )**

Концентрация кислоты, мас. %	$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} \text{HNO}_3$ , В	Номер ступени ( $n$ )	Период идентичности НГ ( $t_{\text{с}}^{-}$ )	Насыпная плотность пенографита ( $d_{\text{пг}}$ , г/л)
98	1.285	II	11.21	2.1
95	1.125	II	11.29	2.5
90	1.120	III	14.61	3.3
85	1.064	III	14.62	3.3
80	1.015	IV+V	18.21+21.85	6.0
75	0.995	VI	24.62	38.4



Влияние массового соотношения графит :  $\text{HNO}_3$  (Т : Ж) на номер ступени СВГ. Концентрация  $\text{HNO}_3$ , %:  
 1 – 98, 2 – 95, 3 – 90, 4 – 85, 5 – 80, 6 – 75, 7 – 71

тов разложения окисленного графита. В результате термообработки ОГ образуется пенографит (ПГ), свойства которого в первую очередь, определяются степенью расширения или насыпной плотностью ( $d_{\text{пг}}$ ). В табл. 1, 2 представлены значения насыпной плотности пенографита, для получения которого использовались различные ступени нитрата графита.

Из представленных данных можно видеть, что  $d_{\text{пг}}$  зависит от номера ступени исходного нитрата графита. Наблюдается довольно незначительное увеличение насыпной плотности при переходе от второй ступени к третьей. Значение  $d_{\text{пг}}$  (III ступень) практически не зависит от условий получения исходного СВГ. Слабое различие  $d_{\text{пг}}$  для

II и III ступеней нитрата графита можно объяснить наличием в окисленном графите фаз остаточных соединений нитрата графита, которые вносят значительный вклад в процесс расширения графитового образца. Поэтому строгая зависимость насыпной плотности от номера ступени СВГ, установленная в работах, проводимых нами ранее, по изучению свойств бисульфата графита [3, 6], здесь выражена не столь сильно. Отсюда следует весьма важный для практики вывод о возможности использования более экономичного «сухого» метода синтеза СВГ для получения расширенного графита высокого качества.

Таблица 2

Влияние массового соотношения графит :  $\text{HNO}_3$  (98%) (т : ж) на фазовый состав нитрата графита

Графит : $\text{HNO}_3$	Номер ступени (n)	Период идентичности ПГ ( $t_c$ , °)	Насыпная плотность пенографита ( $d_{\text{пг}}$ , г/л)
1:2	II	11.24	3.0
1:1	II	11.24	3.0
1:0.8	II	11.21	3.0
1:0.6	III	14.69	3.0–3.5
1:0.4	IV	18.17	3.4
1:0.2	V	21.35	6.8
1:0.1	графит+высшие ступени	3.38 + следы высших ступеней	20.4

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-03-32615 и 98-03-32679).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rudorff W., Hofmann U. // Z. anorg. allg. Chem. 1938. **238**. S. 1.
- Metrof A., Fisher J.E. // Synt. Met. 1981. **3**. P. 201.
- Avdeev V.V., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V., Sorokina N.E., Semenenko K.N. // Carbon. 1992. **30**. P. 819.
- Forsman N.S., Vogel F.L., Carl D.E., Hoffman J. // Carbon. 1978. **16**. P. 269.
- Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1997. **58**. P. 1167.
- Никольская И.В., Фадеева Н.Е., Семенов К.Н., Авдеев В.В., Монаякина Л.А. // ЖОХ. 1989. **59**. С. 2653.
- Ubbelohde A.R. // Intercalation Layered Materials / Ed. F.A. Levy. **1**. 1979. P. 1.
- Заславский И.И. // ЖОХ. 1949. **XIX**. С. 995.
- Sharff P., Stumpp E., Barteczko K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. **94**. P. 568.
- Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. // ЖПХ. 1994. **67**. С. 204.
- Brabdschutzendes Anstrichsystem. Пат. Австр. № 330320, МКИ C09 D 005\18, 15.09.1975.
- Process for the production of moldings // Пат. США № 5247005, МКИ C08 K3/04, 21.09.1993.

Поступила в редакцию 07.07.98