

УДК 546.26-162

СИНТЕЗ НИТРАТА ГРАФИТА И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Л.А. Молякина, Н.В. Максимова, В.С. Лешин, О.Н. Шорникова, Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев, С.Г. Ионов

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

На калориметре типа Кальве и методом рентгенофазового анализа исследовали самопроизвольное внедрение азотной кислоты (80,8–97,0%) в высокоориентированный пиролитический графит при 305 и 311 К. Установлено образование нитрата графита II–IV ступеней. Исследовано взаимодействие нитрата графита II–IV ступеней с 94,6%-й H_2SO_4 . Показано, что вид кривых тепловыделения зависит от номера ступени исходного нитрата графита и температуры. Изучено взаимодействие в системе графит – 98% HNO_3 – 96% H_2SO_4 при разных объемных соотношениях $HNO_3 : H_2SO_4$. Экспериментальные результаты показали, что содержание серной кислоты в смешанном растворе влияет на взаимодействие в указанной системе. Установлено образование I ступени тройного соединения внедрения в графит переменного состава.

В современной химии твердого тела особый интерес представляют соединения внедрения в графит (СВГ). В последние годы достигнуты большие успехи в работах по синтезу СВГ. Варьирование экспериментальных условий позволило получить широкий спектр этих соединений. В настоящей работе исследовали акцепторные соединения внедрения кислот в графит. При образовании СВГ графитовые сетки практически не изменяются, но расстояние между ними существенно возрастает в результате заполнения межслоевых пространств графитовой матрицы внедряемым веществом (интеркалятом). Степень СВГ характеризуется последовательностью заполнения графитовых слоев внедряемым веществом. Так, в I ступени СВГ все межслоевые пространства заполнены интеркалятом, во II ступени интеркалят занимает каждое второе межслоевое пространство и т.д. Период идентичности СВГ (I_c) определяют рентгенографически:

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

где d_i – толщина заполненного слоя, $d_0 = 3,35 \text{ \AA}$, n – номер ступени.

Из бинарных СВГ наиболее изучены акцепторные соединения, такие как бисульфат и нитрат графита ($C_p^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$ и $C_p^+NO_3^- \cdot xHNO_3$). В настоящее время это одни из немногих СВГ, которые нашли практическое применение в качестве исходного продукта для получения окисленного графита и низкоплотного углеродного материала – пенографита [1]. В классической работе [2] показано, что

бисульфат графита (БГ) различных ступеней можно синтезировать двумя методами: с применением химических окислителей или электрохимически. В отличие от H_2SO_4 азотная кислота при концентрации выше 75% самопроизвольно внедряется в графит с образованием нитрата графита (НГ). Этим она обязана присутствию в растворе такого сильного окислителя, как нитроний-катион (NO_2^+). В области более низких концентраций азотной кислоты образование нитрата графита осуществляется только электрохимически [3].

Анализ литературы показал, что очень мало работ посвящено термодинамическим исследованиям реакций внедрения в графит. В то же время калориметрические методы исследования позволяют не только определять энтальпию реакций внедрения, но и по кривым тепловыделения судить о динамике процессов, происходящих в исследуемых системах.

В данной работе калориметрически в изотермических условиях при 305 и 311 К исследованы реакции самопроизвольного внедрения азотной кислоты в графит. В дальнейшем полученный нитрат графита использовали для изучения его взаимодействия с 94,6 %-й H_2SO_4 в условиях калориметра при тех же значениях температуры. При 305 К была исследована система графит– HNO_3 – H_2SO_4 с разными объемными соотношениями между азотной и серной кислотами.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ применяли пластинки высокоориентированного пиролитического графита марки УПВ1-ТМО с межплоскостным расстоянием

3,354–3,359 Å и массой от 0,005 до 0,018 г. Для получения нитрата графита использовали азотную кислоту «х.ч.» в диапазоне концентраций 80,8–97,0%. Реакцию нитрата графита осуществляли с 94,6%-й H_2SO_4 «х.ч.». Смешанные растворы кислот готовили из 96,0%-й H_2SO_4 и 98,2%-й HNO_3 (использовали объемные соотношения 10:1, 1:1, 1:10).

Исследования проводили в изотермическом теплопроводящем калориметре марки ДАК1-1А при $305 \pm 0,5$ и $311 \pm 0,5$ К. Тепловые потоки регистрировали самопишущим потенциометром КСПП-4. Окончание реакции фиксировали по выходу кривой тепловыделения на базовую линию. Калибровку калориметра в интервале исследуемых температур проводили по эффекту Джоуля. Величины тепловых эффектов определяли методом графического интегрирования. Погрешность при определении энтальпии (ΔH) составляла $\pm 10\%$. Конечный продукт реакции анализировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_{α} -излучение) и гравиметрически.

Результаты и их обсуждение

Система графит– HNO_3 . Типичный вид кривых тепловыделения при образовании нитрата графита разных ступеней приведен на рис. 1, где показано, что в системе графит– HNO_3 ниспадающая ветвь кривой изменяется монотонно. Такое же поведение проявляется и при самопроизвольном внедрении олеума в графит [4]. По-видимому, это общая закономерность, позволяющая по виду кривой тепловыделения судить о возможности спонтанного внедрения интеркалята в графит.

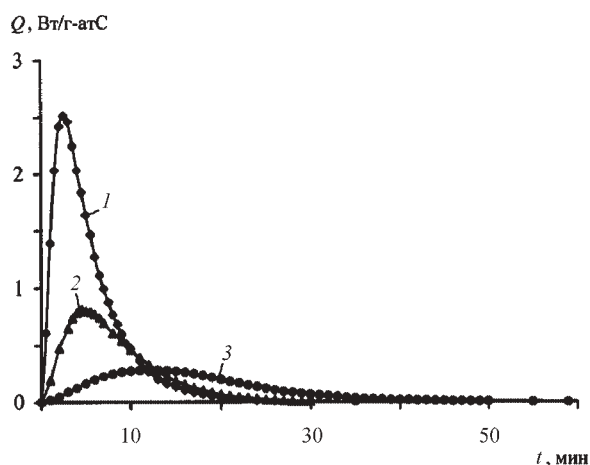


Рис. 1. Зависимость теплового потока (Q) от времени (t) для системы графит – HNO_3 : 1 – II ст. НГ (93,7% HNO_3), 2 – III ст. НГ (83,9% HNO_3), 3 – IV ст. НГ (80,8% HNO_3)

В работах [5, 6] показано, что при самопроизвольном внедрении H_2SO_4 в графит с использованием окислителей $K_2Cr_2O_7$ [5] и HNO_3 , $KMnO_4$ [6] калориметрические и потенциометрические кривые носят ступенчатый характер, где плато соответствуют смеси ступеней, а наклонные участки – гомогенной ступени. На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что при внедрении серной кислоты в графит химические окислители действуют подобно току при анодном окислении графита в H_2SO_4 [5, 6].

Экспериментальные данные самопроизвольного внедрения HNO_3 в графит при 305 и 311 К представлены в табл. 1. По данным РФА положения максимумов $00l$ рефлексов однозначно свидетельствуют об образовании однофазных образцов IV–II ступеней нитрата графита при указанных условиях. Энтальпии образования НГ разных ступеней не велики и сопоставимы по величинам с ΔH внедрения других акцепторов в графит. Эти значения представлены в табл. 2. Анализ литературных данных из табл. 2 позволяет заключить, что самопроизвольное внедрение таких реагентов, как Br_2 , ICl , олеум, HNO_3 , а также образование бисульфата графита в присутствии окислителей (H_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$ и др.) сопровождаются экзоэффектами. В отличие от этого при анодном окислении графита в серной кислоте процессы протекают с поглощением тепла. Как известно, серная кислота не обладает достаточной окислительной способностью, чтобы спонтанно внедряться в графит. Этим и объясняется необходимость использования химического окислителя или анодной поляризации графита при синтезе БГ. Химический окислитель (бихромат калия) не внедряется в графит. Разница между величинами энтальпии реакции внедрения серной кислоты в графит, полученной в присутствии этого окислителя [5], а также в результате электрохимических измерений [13], соответствует энтальпии восстановления $K_2Cr_2O_7$ и составляет -180 кДж/г-экв $K_2Cr_2O_7$ [5].

Из табл. 1 следует, что с увеличением привеса НГ наблюдается возрастание экзоэффекта по абсолютной величине. Это связано, по-видимому, с тем, что чем выше степень окисления графитовой матрицы, тем больше привес образца и соответственно величина энтальпии реакции внедрения. На рис. 2 приведены соответствующие зависимости ΔH реакции внедрения от привеса полученных НГ, и, судя по виду кривых, при 305 и 311 К наблюдается общая тенденция. Одна из целей настоящей работы

Таблица 1

Зависимость ΔH реакции внедрения азотной кислоты в графит от концентрации HNO_3 и температуры

$m_{\text{гр}}$, г	T (К)	% HNO_3	$t_{\text{синт}}$, мин	I_c , Å	$-\Delta H$, кДж/мольС	Степень, n	Привес, Δm (%)
0,01640	305	80,8	60	18,06	0,3 ₇	IV	21,0
0,01730	305	83,9	60	14,61	0,5 ₇	III	32,4
0,00490	305	85,5	30	11,29	1,0 ₈	II	39,8
0,01655	305	93,7	30	11,26	1,4 ₇	II	46,5
0,01640	305	97,0	30	11,26	1,6 ₆	II	49,4
0,01620	311	80,8	40	18,00	0,2 ₇	IV	25,6
0,01790	311	83,9	50	14,64	0,5 ₂	III	32,7
0,00485	311	85,5	90	11,27	1,9 ₂	II	50,5
0,01800	311	89,8	30	11,25	1,3 ₂	II	43,9
0,00535	311	97,0	20	11,22	1,5 ₈	II	45,5

заклучалась в калориметрическом исследовании взаимодействия нитрата графита с 94,6%-й H_2SO_4 .

Система $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$. Взаимодействие между 94,6%-й H_2SO_4 (~3 мл) и 98,2%-й HNO_3 (~0,01 мл) было исследовано в калориметре при 305 и 311 К. На рис. 3 приведены зависимости теплового потока Q от времени t . Следует отметить, что количество азотной кислоты, добавленной к серной кислоте, приблизительно вдвое превышает ее содержание во II степени НГ. Как показано на рис. 3, вид кривых зависимости Q от времени t при 305 и 311 К различен. При 305 К на кривой тепловыделения наблюдаются два максимума, при 311 К кривая имеет монотонный характер. Различия в характере кривых тепловыделения свидетельствуют о том, что путь реакции зависит от того, при какой температуре она протекает.

Величины энтальпии (ΔH) взаимодействия азотной и серной кислот составляют $-27,3$ и $-27,8$ кДж/моль HNO_3 для 305 и 311 К соответственно. Когда к 94,6%-й H_2SO_4 добавляли азотную кислоту

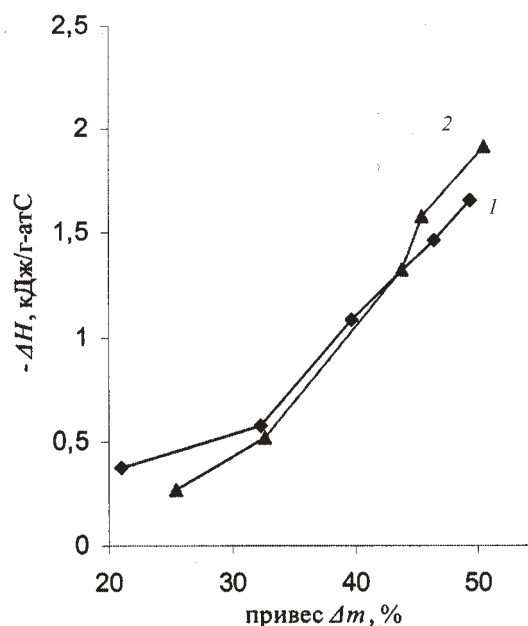


Рис. 2. Зависимость энтальпии реакции внедрения азотной кислоты в графит (ΔH) от привеса нитрата графита (Δm , %) при температуре, К: 1 – 305, 2 – 311

Т а б л и ц а 2

Энтальпии реакций внедрения некоторых акцепторов в графит

Состав СВГ	Степень, <i>n</i>	Методы исследования	$-\Delta H$, кДж/моль·С	Ссылка
$C_{14}Br_2$	II	давление пара	1,04	[7]
$C_{16}Br_2$	II	калориметрия	1,03	[8]
$C_{21}Br_2$	III	давление пара	0,78	[7]
$C_{28}Br_2$	IV	давление пара	0,61	[7]
C_8ICl	I	калориметрия	1,80	[9]
$C_{17,1}ICl_{1,08}$	II	калориметрия	1,25	[9]
$C_{24}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	I	калориметрия (окислитель H_2CrO_4)	3,05	[10]
$C_{21,5}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	I	калориметрия (окислитель $K_2Cr_2O_7$)	3,67	[11]
$C_{42,5}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	II	калориметрия (окислитель $K_2Cr_2O_7$)	2,25	[11]
$C_{24}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	I	электрохимия	-4,59	[12]
$C_{48}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	II	электрохимия	-1,92	[12]
$C_{64}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	III	электрохимия	-1,36	[12]
$C_{96}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	IV	электрохимия	-0,86	[12]
$C_{24}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	I	электрохимия	-4,24	[13]
$C_{48}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	II	электрохимия	-1,75	[13]
$C_{72}^+HSO_4^- \cdot xH_2SO_4$	III	электрохимия	-0,97	[13]
$C_{40}^+HSO_4^- \cdot xSO_3$	I	калориметрия	4,20	[4]
$C_{58}^+HSO_4^- \cdot xSO_3$	II	калориметрия	1,80	[4]
$C_p^+NO_3^- \cdot xHNO_3$	II	калориметрия (298 К)	1,96	[14]
$C_p^+NO_3^- \cdot xHNO_3$	III	калориметрия (298 К)	0,87	[14]
$C_p^+NO_3^- \cdot xHNO_3$	IV	калориметрия (298 К)	0,58	[14]

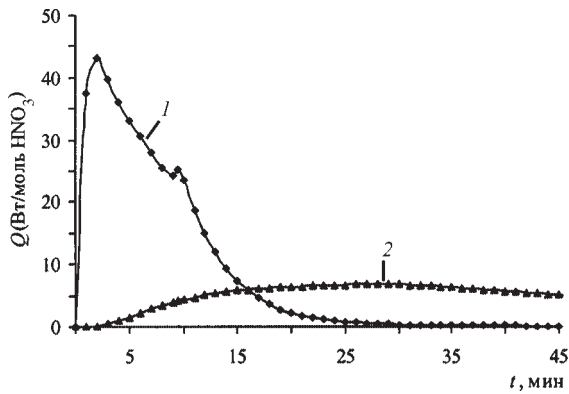


Рис. 3. Зависимость теплового потока (Q) от времени (t) при взаимодействии 98,2% HNO_3 с 94,6% H_2SO_4 при температуре, К: 1 – 305, 2 – 311

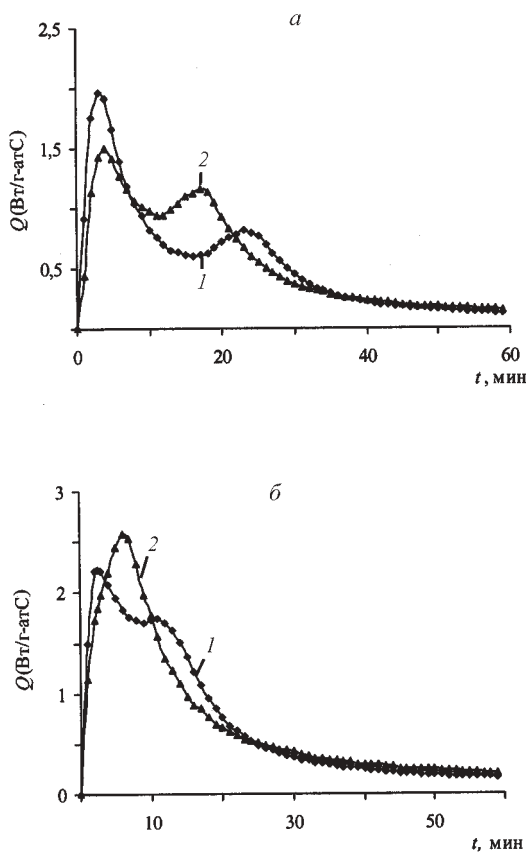


Рис. 4. Зависимость теплового потока (Q) от времени (t) для системы нитрат графита– H_2SO_4 : а – III ступень НГ– H_2SO_4 ; б – II ступень НГ– H_2SO_4 при температуре, К: 1 – 305, 2 – 311

более низкой концентрации (83,9%, $V = 0,1$ мл), то форма кривой $Q(t)$ становилась более сложной и реакция не заканчивалась даже через сутки, вероятно, из-за более высокого содержания воды в растворе.

Система нитрат графита– H_2SO_4 . На рис. 4 приведены типичные зависимости теплового потока от времени для системы IV ступень НГ – H_2SO_4 или III ступень НГ – H_2SO_4 (рис. 4, а) и II ступень НГ – H_2SO_4 (рис. 4, б). Численные данные представлены в табл. 3. Вид кривых тепловыделения (рис. 4) зависит от номера ступени нитрата графита и температуры. При 305 К впервые наблюдались двугорбые кривые для каждой ступени НГ. При 311 К два максимума сливались при взаимодействии II ступени нитрата графита с H_2SO_4 . Сопоставление полученных результатов показывает, что различия между реакцией 98,2%-й азотной кислоты с 94,6%-й серной кислотой (рис. 3) и реакцией в системе II ступень НГ – H_2SO_4 (рис. 4, б) в большей степени имеют количественный характер, чем качественный. По-видимому, вид кривых тепловыделения, наблюдаемых при взаимодействии нитрата графита с серной кислотой, в значительной степени объясняется реакцией в слое графита между HNO_3 и H_2SO_4 по уравнению [17]:



Образующийся между слоями графита нитроний-катион (NO_2^+) доокисляет графитовую матрицу в нитрате графита. Для проверки этой версии были дополнительно проведены потенциометрические исследования при взаимодействии нитрата графита с серной кислотой по методике, описанной в работе [5]. Результаты представлены на рис. 5.

Ступенчатый вид наблюдаемых эксперименталь-

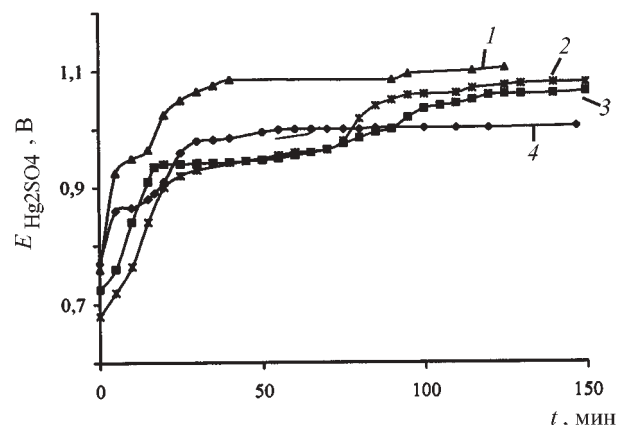


Рис. 5. Зависимость потенциалов (E) нитрата графита от времени (t) в 94,6% H_2SO_4 : 1 – II ст. НГ (85,5% HNO_3), 2 – IV ст. НГ (80,8% HNO_3), 3 – III ст. НГ (83,9% HNO_3), 4 – II ст. НГ (97,0% HNO_3)

Таблица 3

Результаты исследований системы нитрат графита–H₂SO₄

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>m</i> _{гр} , Г	0,01640	0,01620	0,01730	0,01790	0,00490	0,00485	0,01640	0,00535
% HNO ₃	80,8	80,8	83,9	83,9	85,5	85,5	97,0	97,0
Степень, <i>n</i>	IV	IV	III	III	II	II	II	II
<i>T</i> (К)	305	311	305	311	305	311	305	311
–Δ <i>H</i> _{эксп} , кДж/моль·С	2,2 ₂	2,4 ₄	2,5 ₅	2,5 ₆	3,1 ₁	2,9 ₄	3,1 ₅	3,2 ₈
<i>I</i> _с (Å)	8,06	8,08	8,08	–	8,02	8,05	–	8,05
Привес, Δ <i>m</i> (%)	330	–	400	–	440	–	670	–

ных кривых характерен при внедрении серной кислоты в графитовую матрицу в присутствии окислителя.

В табл. 3 приведены условия и результаты исследований системы нитрат графита – H₂SO₄. Значение Δ*H*_{эксп} соответствует суммарной экспериментально полученной величине энтальпии взаимодействия в системе НГ – H₂SO₄. По данным РФА конечным продуктом реакции является бисульфат графита I степени. Следует отметить аномально высокое значение привеса СВГ. Вероятно, в результате комбинации различных реакций в межслоевом пространстве графита выделяющаяся двуокись азота образует дефекты в графите, азотная кислота замещается серной кислотой и образуется дефектный бисульфат графита I степени. Предполагается, что молекулы H₂SO₄ конденсируются на дефектах графитовой матрицы.

Система графит–HNO₃–H₂SO₄. Известно, что в смешанных растворах HNO₃–H₂SO₄ образуется значительное количество нитроний-катиона [17], который является хорошим окислителем при спонтанном образовании нитрата графита разных степеней. Можно было ожидать, что серная кислота будет внедряться в графит вместе с азотной, поэтому предполагалось образование тройных соединений внедрения в графит (ТСВГ), содержащих в межслоевом пространстве два интеркалята [18]. В табл. 4 и на рис. 6 приведены условия и результаты калориметрического исследования системы С – HNO₃ – H₂SO₄. Как видно из

Таблица 4

Калориметрическое исследование системы графит–HNO₃–H₂SO₄

HNO ₃ : H ₂ SO ₄ объемное соотношение	HNO ₃ , %	<i>t</i> , мин	–Δ <i>H</i> , кДж/г-атС	<i>n</i> _{СВГ} <i>I</i> _с (Å)
10:1	88	60	1,8 ₃	I (7,94)
1:1	44	40	1,7 ₀	II (7,97)
1:10	7	50	1,9 ₂	I (7,98)

рис. 6, вид кривых тепловыделения зависит от состава смешанного раствора, и по мере увеличения содержания в нем серной кислоты профиль кривых тепловыделения отражает все возрастающую роль серной кислоты в реакциях внедрения. В согласии с этими наблюдениями находятся и данные химического анализа гидролизованных образцов соединений внедрения (рис. 7). По данным РФА образуется I степень ТСВГ. Характерно, что величина энтальпии образования I степени ТСВГ существенно меньше по абсолютной величине (Δ*H* = –1,7–1,9 кДж/моль С) (табл. 4), чем величина энтальпии образования I степени бисульфата графита (–3,7 кДж/моль С) [11].

Калориметрическим, гравиметрическим и рентгенофазовым методами анализа исследовано взаимодей-

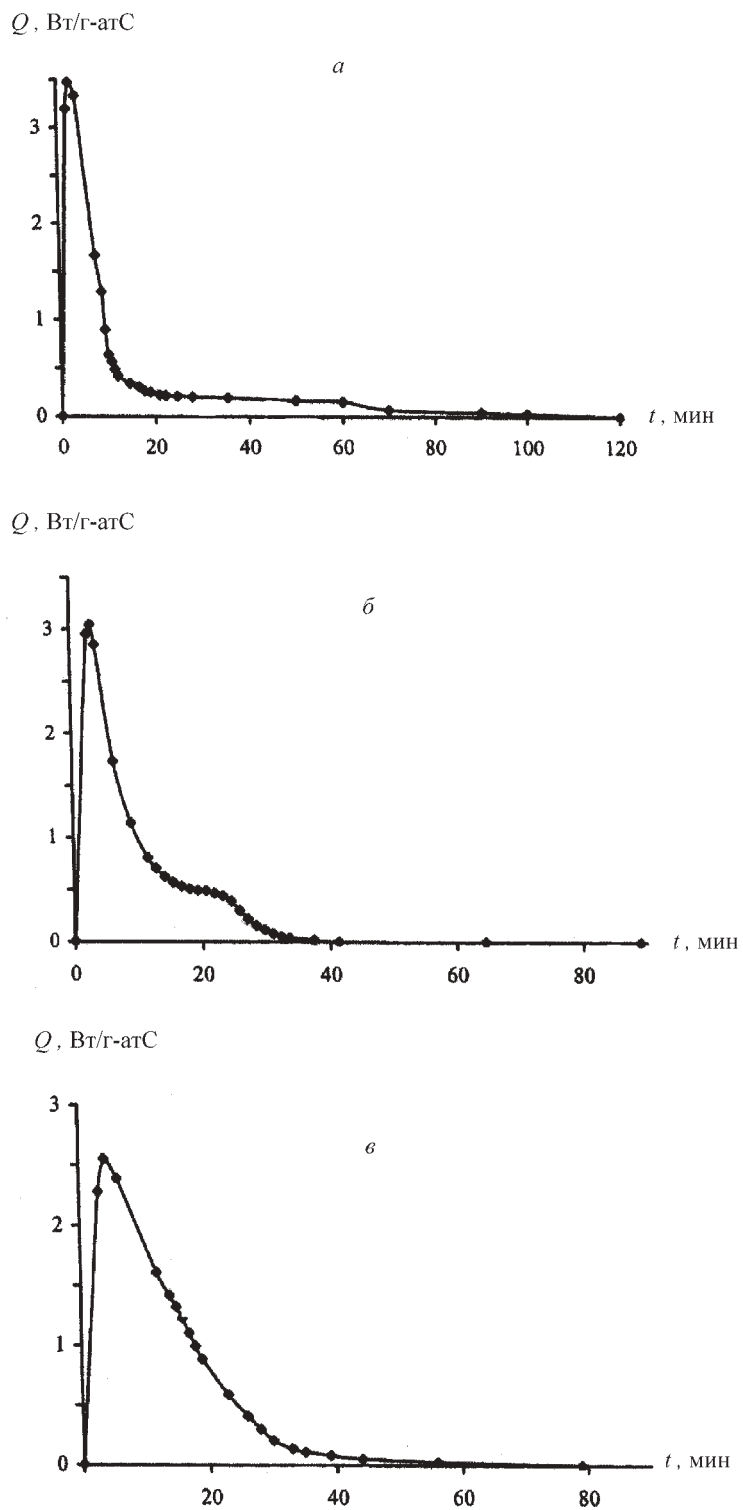


Рис. 6. Зависимость теплового потока (Q) от времени (t) для системы графит – $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ при объемном соотношении $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$: *a* – 10:1, *б* – 1:1, *в* – 1:10

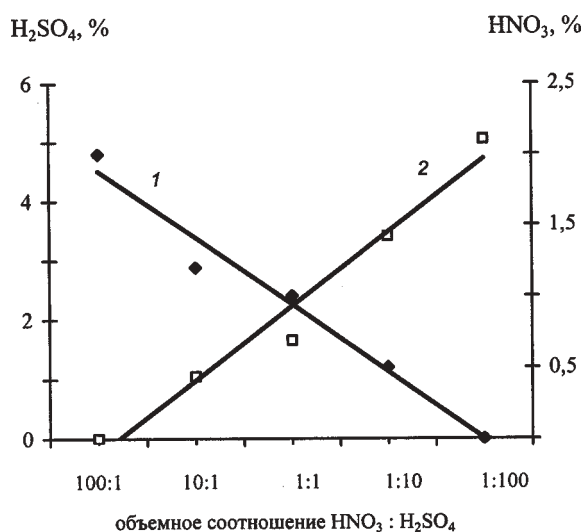


Рис. 7. Зависимость остаточного содержания азотной (1) и серной кислот (2) в гидролизованных СВГ от состава окислительного раствора

ствие квазимонокристаллов графита с азотной кислотой в диапазоне концентраций от 80,8 до 97,0% при 305 и 311 К. При этих условиях определены энталпии реакций внедрения HNO₃ в графит с образованием IV–II ступеней НГ. Монотонный характер ниспадающей ветви кривой тепловыделения соответствует самопроизвольному внедрению интеркалята в графит. Проведено калориметрическое (305 и 311 К) и потенциометрическое исследование реакции взаимодействия между предварительно синтезированными образцами нитрата графита различных ступеней и 94,6%-й серной кислотой. Отмечено, что вид кривых тепловыделения зависит от ступени нитрата графита и температуры. Конечным продуктом этих реакций является дефектный бисульфат графита I ступени. Установлено, что в области исследованных смешанных растворов HNO₃–H₂SO₄ образуются тройные соединения внедрения в графит переменного состава. Показано, что с увеличением содержания H₂SO₄ в растворе возрастает и присутствие ее в ТСВГ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Setton R. // *Synth. Met.* 1988. **23**. P.519.
2. Rudorff W., Hofmann U. Z. // *Anorg. Allg. Chem.* 1938. **238**. S.1.
3. Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия.* 1999. **40**. С.422.
4. Авдеев В.В., Монакина Л.А., Мартынов И.Ю. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия.* 1997. **38**. С.123.
5. Монакина Л.А., Авдеев В.В., Никольская И.В., Ионов С.Г. // *ЖФХ.* 1995. **69**. С.926.
6. Inagaki M., Iwashita N., Kouno E. // *Carbon.* 1990. **28**. P.49.
7. Anderson S.H., Chung D.D.L. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1983. **20**. P.271.
8. Монакина Л.А., Авдеев В.В., Муханов В.А. и др. // *ЖФХ.* 1985. **59**. С.1840.
9. Монакина Л.А., Авдеев В.В. // *ЖФХ.* 1986. **60**. С. 1264.
10. Horn D., Boehm H.P. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1979. **456**. S.117.
11. Монакина Л.А., Авдеев В.В., Никольская И.В. и др. // *Неорг. Мат.* 1990. **26**. С.760.
12. Fiang J., Beck F. // *Carbon.* 1992. **30**. P.223.
13. Metrot A., Fuzellier H. // *Carbon.* 1984. **22**. P.131.
14. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E. et al. // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 2000. **340**. P.131.
15. Csuk R., Glanzer B.I., Furstner A. // *Adv. Organomet. Chem.* 1988. **28**. P.85.
16. Ebinal S., Stumpp E., Hummel H.-J., Griebel H. // *Mater. Sci. Forum.* 1992. **91**. P.787.
17. Marcus R.A., Fresco J.M. // *J. Chem. Phys.* 1957. **27**. P.564.
18. Herold A. // *NATO ASI Ser., Ser. B.* 1987. **172**. P.3.

Поступила в редакцию 27.04.04.

SYNTHESIS OF GRAPHITE NITRATE AND ITS INTERACTION WITH SULFURIC ACID

L.A. Monyakina, N.V. Maksimova, V.S. Leshin, O.N. Shornikova, N.E. Sorokina, V.V. Avdeev, S.G. Ionov

((Division of Chemical Technology and New Materials))

Spontaneous intercalation of 80.8–97.0% HNO₃ into highly oriented pyrolytic graphite is investigated by Calvet type calorimeter at 305 and 311 K and X-ray diffraction. The formation of the IV–II stages of graphite nitrate is established. The purpose of the present study is to investigate the intercalation of 94.6% H₂SO₄ into graphite nitrate II–IV stages by the same methods. It is shown that the shape of heat flow curves in the graphite nitrate – H₂SO₄ system depend on the stage number of graphite nitrate and reaction temperature. The interaction in graphite – 98% HNO₃ – 96.0% H₂SO₄ system is carried out with different volume ratio HNO₃ : H₂SO₄. The experimental data demonstrated that the content of sulfuric acid in the mixing solution influence on intercalation in the system. It is established that formation of the Ist stage of ternary compounds with variable composition takes place.