

СТРУКТУРА ОСТАТОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОЛИЗОМ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА

И.Н. Ковалев, В.В. Викторов, Е.М. Байтингер

Исследована тонкая структура дифракционных линий остаточных соединений бисульфата графита. Обнаружено присутствие в образцах трех фаз, характеризующихся различными межслоевыми расстояниями $d_c = 3,35, 3,40, 3,33, 3,50$ Å. Представлены модели строения обнаруженных фаз.

Остаточные соединения графита, получаемые разложением соединений внедрения графита (СВГ) акцепторного типа, представляют собой специфическую графитоподобную систему [1]. Одним из представителей таких соединений является окисленный графит (ОГ), образующийся при гидролизе бисульфата графита. Интерес к ОГ связан с его использованием в качестве материала для получения пенографита [2].

Существует ряд работ, посвященных описанию особенностей структуры ОГ. Особое место в экспериментальных исследованиях отведено анализу рентгеноструктурной информации (см., например [3, 4]). Однако результаты, как правило, ограничены описанием дифрактограмм ОГ, полученных различными методами и расчетом средних межслоевых расстояний, характеризующих данные образцы. Тем не менее, как литературные данные, так и наши исследования [5] свидетельствуют о присутствии в образцах ОГ нескольких различных областей когерентного рассеяния (ОКР).

Для анализа фазового состава ОГ нами поставлены специальные эксперименты по исследованию профилей (00 l)-линий рентгеновских отражений образцов окисленного графита.

Была синтезирована серия образцов остаточных соединений системы графит–серная кислота. В качестве исходного материала использовали крупнокристаллический графит марки ГТ Тайгинского месторождения. Синтез проводили по следующей методике: исходный материал подвергался обработке в 96%-ной серной кислоте в присутствии окислителя (бихромат калия), до получения бисульфата графита (БГ) необходимой ступени. Получены образцы БГ первой, третьей и четвертой ступеней внедрения. Синтезированный бисульфат подвергали гидролизу и сушили. Продукт обработки – окисленный графит являлся объектом исследования. Нумерация образцов, структурные свойства которых описаны ниже, соответствует ступени внедрения промежуточного соединения (бисульфата графита).

Линии (002) и (004) получены на дифрактометре ДРОН.3М с использованием K_{α} -излучения железа, линии (006) и (008) с использованием K_{α} -излучения меди в режиме сканирования по точкам. Шаг сканирования составил $0,02^{\circ}$. На рис. 1 приведены профили линий (00 l) образцов ОГ различного типа. Хорошо видно, что экспериментальные кривые, имеют перегибы и дополнительные максимумы, то есть явно проявляют сложное (составное) строение, кроме того, они асимметричны относительно главного максимума. Анализ рентгенограмм показывает, что асимметрия различна для линий различного порядка. Если для отражения (002) центр тяжести пика смещен в сторону меньших углов, то для линий (004) и (008) эффект обратный. Рефлексы (006) для всех образцов сходны и представляют собой дублет $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$. Эти факты позволяют сделать предположение о том, что линии отражения окисленного графита являются суперпозицией нескольких линий, соответствующих областям когерентного рассеяния (ОКР) различных типов. Каждая из ОКР характеризуется своим межслоевым расстоянием d_c и другими индивидуальными характеристиками. Подобным наложением дифракционных пиков нескольких фаз были объяснены уширение и асимметрия линий (002) в случае дефектных графитов подвергнутых длительному размолу, нейтронному облучению и другим воздействиям [6]. По аналогии с [6] нами была предпринята попытка выделить составляющие сложных линий, представив их в виде суперпозиции кривых Лоренца. Методика такого анализа описана в [5]. На рис. 2 приведен пример такого разложения, а в табл. 1 даны параметры индивидуальных линий, полученные при разложении экспериментальных (00 l) профилей.

Образование таких систем кажется вполне реальным, если учесть, что как получение, так и гидролиз акцепторных СВГ включают в себя процессы окисления, часто приводящие к образованию окиси графита [11].

Относительно природы ОКР четвертого типа (ОКР-*D*) можно сделать следующие замечания. Слабая зависимость ширины соответствующих линий от порядка дифракции свидетельствует о хорошей упорядоченности данной фазы. ОКР-*D* с межслоевым параметром $d=3,50 \text{ \AA}$ наблюдали лишь в образцах, полученных из БГ первой ступени внедрения. Можно предположить, что ОКР-*D* представляет собой СВГ первой ступени с периодом идентичности 7 \AA . Примесь в этом случае могут являться анионы HSO_4^- , более сильно удерживаемые заряженными слоями, чем молекулы серной кислоты.

В заключение отметим, что окисленный графит представляет сложную многофазную систему с примесями различного типа, неравномерно распределенными в матрице и формирующими ее протяженные участки с искаженной структурой. Количество примеси, способ ее распределения, степень дефектности слоев матрицы сильно зависят от условий синтеза образцов. В этом смысле результаты, касающиеся соотношения интенсивностей пиков каждой из фаз и их ширины, можно считать случайными, поскольку и соотношение фаз, и их размеры зависят от большого числа параметров синтеза, и при незначительном изменении условий существенно меняются. Важно подчеркнуть, что и размер кристаллитов и среднее межслоевое расстояние, вычисленные с использованием ширины и положения интегральных пиков не имеют физического смысла и не могут в достаточной мере характеризовать данный объект. Применение рентгенодифракционного метода к остаточным соединениям графита требует детального анализа линий, основываясь на данных, полученных из разложения интегральных пиков на составляющие.

Работа выполнена при поддержке гранта губернатора Челябинской области Ур. Чел. № 004-03-96072.

Литература

1. Черныш И.Г., Приходько Г.П., Шай В.М., Карпов И.Н. Физико-химические свойства графита и его соединений. – Киев, 1990. – 200 с.
2. Chung D.D.L.// J.Mater.Sci. – 1987. – V.22. – P. 4190.
3. Юрковский И.М., Смирнова Т.Ю., Малей Л.С.// Химия твердого топлива. – 1986. – №1. – С. 127.
4. Пучков С.В., Пузырева Е.В., Комарова Т.В., Федосеев С.Д. //ХТТ. – №5. – 1985. – С.106.
5. Ковалев И.Н., Байтингер Е.М.// О тонкой структуре (001) линий расширенного графита. деп. N1492-B95 от 25.05.95.
6. Aladekomo J.B., Bragg R.H.// Carbon. – 1990. – V.28. – №6. – P. 897.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М., 1961. – 604 с.
8. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. – Челябинск, 1990. – 336 с.
9. Эмирбеков Э.Т., Байтингер Е.М., Ковалев И.Н., Авдеев В.В.// ФТТ. – 1993. – Т.35. – №.5. – С. 1140.
10. Heggie M.I. // Carbon. – 1992. – V. 30. – №1. – P.71.
11. Ярошенко А.П., Шапранов В.В., Кучеренко В.А. //ХТТ. – 1994. – №.2. – С. 91.

Поступила в редакцию 28 февраля 2005 г.