

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 степени. 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 степени 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.

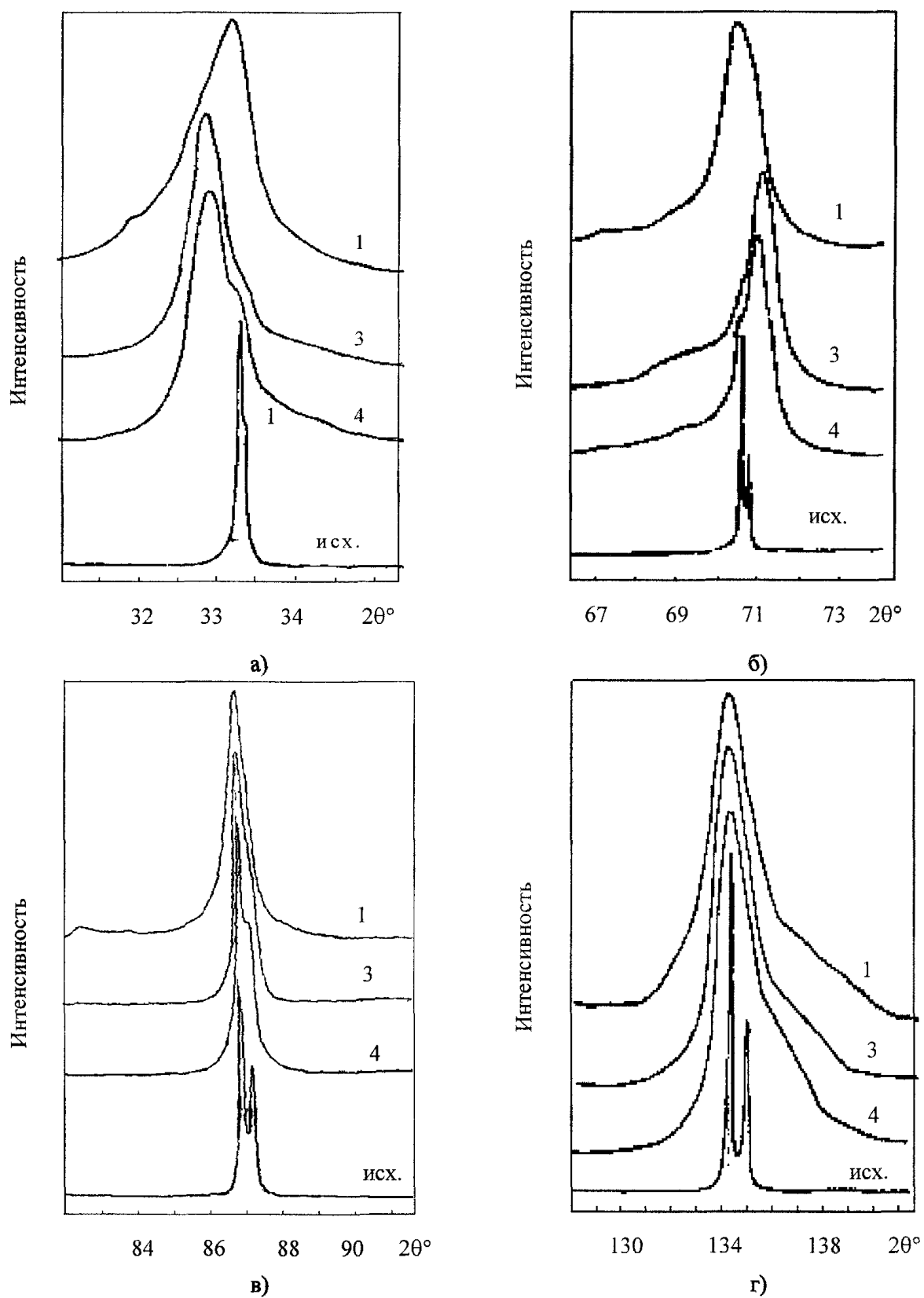


Рис. 1. Профили линий (00 l)-отражений расширенного графита: а) (002), б) (004), в) (006), г) (008)

Таблица 1

Параметры разложения профилей (00l) - линий расширенного графита

Образец	Тип ОКР	Параметры	(002)	(004)	(006)	(008)
1	D	$x, 2\theta^\circ$	32,12	67,21		
		$B, 2\theta^\circ$	0,5	0,8		
		I/I_A	0,1	0,1		
	B	$x, 2\theta^\circ$	33,02	69,20		
		$B, 2\theta^\circ$	1,2	3,0		
		I/I_A	0,5	0,2		
	A	$x, 2\theta^\circ$	33,50	70,42	86,92	133,34
		$B, 2\theta^\circ$	0,6	0,8	0,6	1,0
		I/I_A	1,0	1,0	1,0	1,0
C	$x, 2\theta^\circ$		71,01		135,03	
	$B, 2\theta^\circ$		0,5		2,5	
	I/I_A	–	0,4		0,1	
3	B	$x, 2\theta^\circ$	33,02	69,31		
		$B, 2\theta^\circ$	0,5	2,0		
		I/I_A	6,7	0,8		
	A	$x, 2\theta^\circ$	33,54	70,54	87,05	133,26
		$B, 2\theta^\circ$	0,4	0,5	0,3	0,7
		I/I_A	1,0	1,0	1,0	1,0
	C	$x, 2\theta^\circ$		71,12		134,87
		$B, 2\theta^\circ$		0,6		2,6
		I/I_A		4,1		0,4
4	B	$x, 2\theta^\circ$	33,08	69,46		
		$B, 2\theta^\circ$	0,6	1,9		
		I/I_A	6,6	0,5		
	A	$x, 2\theta^\circ$	33,54	70,56	87,00	133,31
		$B, 2\theta^\circ$	0,5	0,5	0,3	0,7
		I/I_A	1,0	1,0	1,0	1,0
	C	$x, 2\theta^\circ$		71,08		135,04
		$B, 2\theta^\circ$		0,5		2,4
		I/I_A		–3,5		0,6

Здесь, x – положение максимума элементарного пика, B – ширина линии на половине высоты, I – относительная интегральная интенсивность каждой из составляющих. Погрешность определения положения центра тяжести и ширины элементарных линий составляла величину порядка $0,1^\circ$, ее основным источником является отличие формы экспериментальных профилей от идеальной лоренцевской формы.

Анализ данных табл. 1 свидетельствуют о том, что в исследованных образцах присутствуют, по крайней мере, четыре типа областей когерентного рассеяния (ОКР) с близкими межслоевыми расстояниями. Мы обозначили четыре обнаруженные нами фазы латинскими буквами (A , B , C , D). Эти ОКР дают различный вклад в общую дифракционную картину. Факт сосуществования в образце нескольких фаз можно объяснить совместным протеканием ряда различных реакций в процессе обработки и различной степенью их воздействия на структуру графита.

Анализ угловых положений рефлексов первого типа (ОКР- A), позволяет отнести их к графитовым отражениям ($d = 3,35 \text{ \AA}$). Эта фаза наблюдается во всех образцах.

Остальные три фазы (B , C , D) представляют собой графитоподобные области, в различной мере искаженные обработкой. Для ОКР- B наблюдали отражения вблизи узлов (002) и (004) обратной решетки графита. Среднее межслоевое расстояние, вычисленное для данной фазы, колеблется в пределах $3,40$ – $3,42 \text{ \AA}$ в различных образцах. Наблюдается также существенное уменьше-

ние интенсивности рефлексов с увеличением порядка дифракции, что свидетельствует о сильной неупорядоченности данной фазы. Предполагая, что причиной разупорядочения являются межслоевые примеси, случайным образом распределенные в решетке, поведение рефлексов описывали при помощи модели, приведенной в [7].

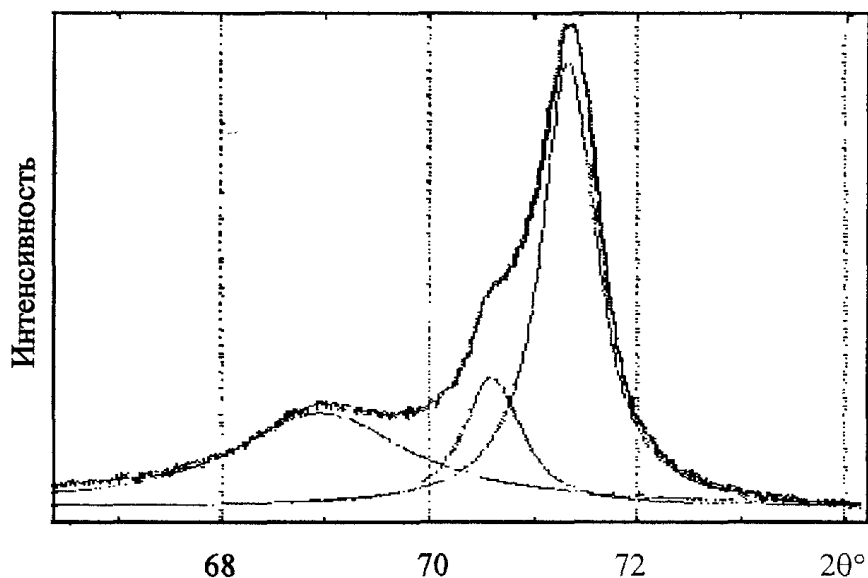


Рис. 2. Пример разложения сложного профиля на составляющие

Согласно [7], при совместном сосуществовании в решетке случайно распределенных областей с различными межслоевыми расстояниями d_1 и d_2 , максимумы пиков наблюдаются в точках, соответствующих среднему параметру d_{cp}

$$d_{-p} = d_1 + p(d_2 - d_1), \quad (1)$$

где p – вероятность существования параметра d_2 .

Отметим сходство данного параметра с числами графитации, предложенными для описания структуры турбостратных углеродов [8].

Для моделируемых объектов интегральная ширина линии B_l при достаточно большом размере кристалла представляет собой величину

$$B_l = \Delta S_l = l^2 \Delta S_1, \quad (2)$$

где

$$\Delta S_1 = \frac{1}{d_{cp}} \pi^2 \frac{\Delta d^2}{d_{cp}^2} p. \quad (3)$$

Здесь ΔS_1 – вклад в ширину 1-го пика, обусловленный искажениями решетки, $\Delta d = d_2 - d_1$.

В том случае, когда число слоев достаточно мало, и уширение линии за счет конечности микрокристалла L сравнимо с вкладом от искажений решетки, для оценки ширины линии использовали выражение:

$$B_l^2 = \left(\frac{1}{L} \right)^2 + (\Delta S_l)^2. \quad (4)$$

Таким образом, имея две линии различного порядка, можно оценить величину размеров ОКР и вероятность p вхождения в структуру ОКР-В примеси. Полученные для некоторых образцов данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Рентгенографические характеристики ОКР-В

Параметры обработки	Тип образца		
	1	3	4
$B_1 \cdot 10^3, \text{Å}^{-1}$	15,5	5,9	7,3
$B_2 \cdot 10^3, \text{Å}^{-1}$	34,2	22,0	21,5
$\Delta S_1 \cdot 10^3, \text{Å}^{-1}$	7,9	5,5	5,2
$L_c, \text{Å}$	80	250	190
p	0,08	0,06	0,05
p^*	0,09	0,09	0,07
$D_c, \text{Å}$	3,41	3,41	3,40

p^* – параметр, вычисленный из уравнения (1).

В последней строке табл. 2 приведены данные, вычисленные при помощи уравнения (1). Для расчетов брали $d_2 = 3,99 \text{ Å}$, соответствующее межслоевому расстоянию углерод-интеркалянт в бисульфате графита [1]. В действительности, величина d_2 может несколько отличаться от приведенного значения, поскольку примесь внедрена не единым слоем, а небольшими кластерами, размером около 10 Å [9]. Таким образом, среднее расстояние между слоями может отличаться от такого в БГ из-за различной степени взаимодействия примесь-матрица, изгиба слоев, краевых эффектов (рис. 3). С этим, по-видимому, связано существующее различие между параметрами p и p^* .

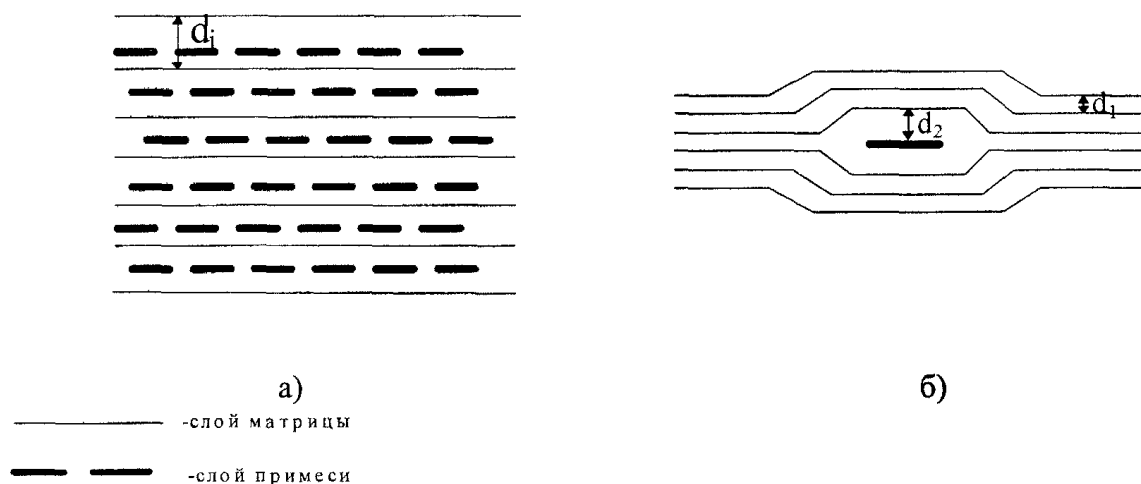


Рис. 3. Распределение примеси в СВГ первой ступени внедрения (а) и в ОКР-В (б)

Дифракционные линии, появляющиеся только в области узлов (004) и (008) обратной решетки графита, отнесены нами к отражениям от ОКР третьего типа (ОКР-С). Период идентичности d_i , вычисленный для данной ОКР, равен $3,33 \text{ Å}$. Здесь возникает некоторая неоднозначность при интерпретации линий. Параметр d_c в случае ОКР-С может быть равен либо $1,665 \text{ Å}$ (если первый наблюдаемый рефлекс имеет первый порядок дифракции), либо $3,33 \text{ Å}$, (если первый наблюдаемый рефлекс имеет второй порядок). Очевидно, что построить структуру, состоящую из одних только графитовых слоев, с расстоянием между ними $1,67 \text{ Å}$ не представляется возможным. Маловероятно также, что примесь образует собственную кристаллическую фазу таких больших размеров, чтобы она дала дифракционный рефлекс. Поэтому было сделано предположение, что ОКР-С представляет собой образование, сходное по своему строению с соединениями внедрения. Однако малое значение размера периода идентичности d_i противоречит данным по классическим СВГ: для БГ, например, $d_i = 7,98 \text{ Å}$. Противоречие можно снять, если предположить, что примесь удерживается между слоями ковалентно. Примесь, за счет ковалентных связей «стягивает» соседние слои, что и дает аномально малое межслоевое расстояние. Возможность существования примесных атомов, ковалентно связанных со слоями, неоднократно обсуждалась (см. например [10]). Однако в литературе в качестве межслоевых атомов рассматривали атомы углерода, которые являлись причиной не уменьшения, а увеличения межслоевого расстояния. В нашем случае, наиболее вероятная примесь – атомы кислорода. Длина ковалентной связи С–О равна $1,43 \text{ Å}$,

угол С–О–С составляет величину порядка 110° . Таким образом, кажется вполне вероятным существование уменьшенного расстояния между ближайшими углеродными слоями в тех местах, где локализован атом кислорода.

Предложенная модель строения ОКР-С представлена на рис. 4. Атомы кислорода образуют эфирные мостики между углеродными слоями. Поскольку sp^2 -гибридность углеродных атомов частично нарушается, слой гофрируется. Состояние гибридизации в этом случае промежуточное между sp^2 и sp^3 . Величину δ – подъема атома углерода над слоем можно оценить исходя из межслоевого расстояния и относительной интенсивности (00 l) линий ОКР-С.

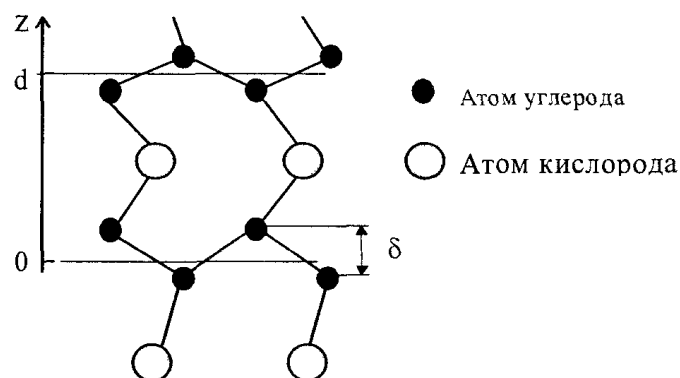


Рис. 4. Расположение примесных атомов кислорода в ОКР-С

Структурный фактор элементарной ячейки рассчитали по формуле:

$$|F_{hkl}|^2 = \left| \sum_j f_j \exp \left[2\pi \cdot i (hx_j + ky_j + lz_j) \right] \right|^2, \quad (5)$$

где f_j – атомный фактор рассеяния j -го атома ячейки, hkl – индексы Миллера, x, y, z – координаты j -го атома ячейки.

Выбрав систему координат таким образом, чтобы расположение слоев было симметричным относительно ее начала (см. рис. 4). Получаем следующее уравнение:

$$|F_{00l}|^2 = \left(\sum_j f_j \cos 2\pi \cdot lz_j \right)^2. \quad (6)$$

Предполагая, что на два атома углерода приходится один атом кислорода, получим:

$$|F_{00l}|^2 = \left(2f_c \cos \left(2\pi \cdot l \frac{\delta}{2d} \right) + f_o \cos \left(2\pi \cdot l \frac{1}{2} \right) \right)^2, \quad (7)$$

где f_o и f_c факторы атомного рассеяния углерода и кислорода, соответственно.

Результаты расчетов при помощи уравнения (6) для структур с различным параметром δ приведены в табл. 3. Для сравнения приведены структурные факторы графита, рассчитанные для двухатомной элементарной ячейки с параметром $c = 3,35$. Сравнивая данные табл. 3 с относительными интенсивностями линий ОКР-С второго и четвертого порядка получаем величину δ в пределах 0,3–0,4 Å.

Таблица 3

Расчет структурных факторов для (00 l)-линий ОКР-С

00 l	ОКР						
	A	C ($\delta=0,0$)		C ($\delta=0,51$)		C ($\delta=0,33$)	
	$ F_A ^2$	$ F_C ^2$	$ F_C ^2/ F_A ^2$	$ F_C ^2$	$ F_C ^2/ F_A ^2$	$ F_C ^2$	$ F_C ^2/ F_A ^2$
001	70,56	4,41	0,06	1,31	0,02	2,45	0,03
002	25,81	87,27	3,27	49,03	1,89	62,88	2,43
003	11,56	1,12	0,09	3,64	0,31	2,42	0,20
004	9,61	25,00	2,60	0,07	0,07	5,39	0,56

C/A – отношение структурных факторов ОКР-С и А.

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 . Примесью 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 ширин, 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. Шулёпов 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.