

ОБРАЗОВАНИЕ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА С CuCl_2 и H_2SO_4

Сорокина Н.Е.*, Шорникова О.Н. Никольская И.В., Авдеев В.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия

Ленинские горы 1, стр.3, Москва, 119992 Россия

* Факс: +7 (095) 939 20 57

E-mail: shoolga@yandex.ru, nsorokina@mail.ru

Введение

Особое место среди соединений внедрения в графит (СВГ) занимают тройные СВГ, в состав которых входят несколько индивидуальных интеркалирующих агентов, расположенных в определенной последовательности в графитовой матрице. В настоящей работе исследована возможность внедрения H_2SO_4 в СВГ акцепторного типа, в качестве которого было выбрано СВГ с CuCl_2 благодаря его высокой устойчивости к разложению.

Результаты и обсуждение

В системе графит – CuCl_2 в зависимости от условий синтеза возможно образование первой и более высоких ступеней СВГ. Устойчивость полностью заполненной I ступени СВГ с хлоридом меди препятствует внедрению H_2SO_4 в графитовую матрицу, поскольку замещение интеркалата не происходит. Вторая ступень обладает только одним незаполненным слоем, тем самым ограничивая варианты для синтеза тройных СВГ. В настоящей работе мы остановили свой выбор на III ступени СВГ – CuCl_2 , которая предоставляла широкие возможности для варьирования состава и строения СВГ с CuCl_2 и H_2SO_4 .

Для синтеза тройных СВГ использовали однофазные образцы III ступени СВГ состава $\text{C}_{14.7}\text{CuCl}_2$ с $I_c = 16.26 \text{ \AA}$. Внедрение серной кислоты в СВГ CuCl_2 осуществляли в присутствии окислителя, и в зависимости от времени окислительной обработки возможно получение ряда продуктов: либо так называемого «полуторного» СВГ, структура которого образуется попеременно чередующимися слоями интеркалированных CuCl_2 , H_2SO_4 и незаполненного слоя, либо (с увеличением времени) со структурой, напоминающей «сэндвич», состоящий из двух слоев H_2SO_4 и одного слоя CuCl_2 . Период идентичности полуторного СВГ составляет $21.10 \text{ \AA}$, а для соединения типа «сэндвич» – $25.50 \text{ \AA}$.

Гидролиз тройных СВГ – CuCl_2 – H_2SO_4 приводит к необычному соединению, в котором сохраняется структура исходного СВГ с CuCl_2 , а слои с серной кислотой отсутствуют.

Дальнейшая термообработка образцов, проведенная в мягких условиях (нагрев до 700°C), позволяет получить уникальный материал, значительно уширенный вдоль оси «с», в составе которого сохраняется соединение внедрения хлорида меди (пеноСВГ). Повышение температуры обработки до $800 - 900^\circ\text{C}$ является фактором, способствующим разложению СВГ с хлоридом меди и получению обычного пенографита на основе окисленного графита.

ПеноСВГ обладает наряду с низкой насыпной плотностью высокой электропроводностью. Повышение электропроводности обусловлено присутствием СВГ с хлоридом меди, в котором происходит перераспределение π – электронной плотности углерода между молекулами интеркалата, приводящее к появлению дополнительного количества делокализованных дырок в графитовых слоях.

Выводы

В общем виде синтез гетеро- и пенно-СВГ можно представить следующей схемой:

