



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4820425/25

(22) 27.04.90

(46) 15.06.92. Бюл. № 22

(71) МГУ им. М. В. Ломоносова

(72) С. Г. Ионов, В. В. Авдеев, О. К. Гулиш,
Е. И. Быстревский, И. В. Никольская, Л. А.
Монякина, Н. Е. Сорокина, К. Н. Семен-
ненко, А. В. Смирнов, В. П. Самосадный,
К. В. Геодакян и А. Г. Мандреа

(53) 543.75(088.8)

(56) Назаров А. С. и др. Электронные спек-
тры поглощения соединений графита типа C_x
 $F_y ClF_n$, $C_x F_y$ и $C_x F_y (NH_2)$. – Ж. неорг. химии,
1981, т. 26, 5, с. 1267-1269.

Bartlett N. и др. Novel graphite salts and
their electrical conductivities. – Synt. Met.,
1979/1980, 1, p. 221-232.

(54) СПОСОБ КОНТРОЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ
СОЕДИНЕНИЙ ИНТЕРКАЛЯТА С ГРАФИ-
ТОМ

(57) Использование: измерительная техни-
ка, в частности для кинетических исследова-

2

ний в процессе реакции окисления графита.
Сущность изобретения: образец графита
помещают в среду, содержащую интерка-
лянт, пропускают электрический ток через
образец и регистрируют изменение электро-
сопротивления от времени в виде графика
непрерывно. За окончание внедрения ин-
теркалянта, начало и завершение образова-
ния ковалентных связей принимают время,
соответствующее минимальному значению
электросопротивления, началу возрастания
электросопротивления и максимальному
значению электросопротивления соответст-
венно на кривой зависимости электросоп-
ротивления от времени. Предварительно в
плоском образце графита просверливают
отверстия для платиновых электродов, по-
рошкообразный образец помещают в теф-
лоновую кассету, а регистрацию
электросопротивления ведут в жидкофаз-
ной среде, пропуская через образец пере-
менный ток.

Изобретение относится к измеритель-
ной технике, в частности к контрольно-изме-
рительным методам анализа получаемых
интеркалированных соединений графита, и
может быть использовано для кинетических
исследований в процессе реакции окисле-
ния графита как в лабораторных условиях,
так и в производственных процессах, при
получении композиционных материалов на
основе соединений внедрения в графит с
заданными свойствами.

Известен способ контроля образования
соединений внедрения в графит фторидов,
включающий запись ИК-спектров соедине-
ний, полученных при окислении графита

растворами фторокислителей во фторсодер-
жащих средах, запрессовку их в таблетки из
бромиды калия и контроль наличия полосы
поглощения в области 265-300 нм, исчезно-
вание которой свидетельствует об оконча-
нии внедрения.

Недостатком этого способа является не-
возможность непрерывного контроля внед-
рения в графит интеркалянта и сложность
определения точного времени окончания
внедрения интеркалянта.

Наиболее близким техническим реше-
нием к предлагаемому является способ кон-
троля образования соединения внедрения в
графит, включающий помещение образца

графита в газофазную среду, содержащую интеркалят, извлечение образца спустя некоторое время $\Delta t = (t_1 - t_0)$ из реакционной смеси и измерение электропроводности соединения внедрения в графит фторидов металлов, повторное помещение образца в среду, содержащую интеркалят, извлечение в момент времени t_2 и повторение операций до тех пор, пока электропроводность не перестает расти, построение зависимости электропроводности от времени и фиксирование внедрения в графит при максимальном увеличении электропроводности.

Недостатком известного способа является невозможность непрерывного измерения электросопротивления в зоне реакции и изменение поверхности образца в процессе синтеза, что понижает точность контроля.

Измерение сопротивления производится бесконтактным индукционным методом. Применение этого метода требует трудоемких калибровочных измерений, подбора переменной частоты, чтобы глубина скин-слоя была больше толщины образца, кроме того, известный метод требует серии калибровочных измерений и его нельзя применить для измерения ρ в жидкой среде, что ограничивает применение известного способа.

Целью изобретения является повышение точности контроля и унификация способа.

Сущность способа заключается в том, что образец графита помещают в среду интеркалята, непосредственно в зону реакции, т.е. в зону, где поддерживаются условия, необходимые для протекания реакции (концентрация реагентов, температура, давление, электрическое напряжение), непрерывно регистрируют электросопротивление и определяют время окончания уменьшения, начало увеличения и достижения максимального значения электросопротивления, по значениям которых фиксируют образование соединений внедрения в графит интеркалята, начало и завершение образования ковалентных связей. В плоском образце графита предварительно просверливают отверстия для платиновых электродов и регистрацию электросопротивления ведут 4-зондовым методом, а порошкообразный образец графита помещают в тефлоновую кассету; через образец графита пропускают переменный ток и измерение ведут в жидкофазной среде.

При внедрении в графитовую матрицу различных интеркалятов происходит уменьшение удельного сопротивления по отношению к исходному графиту, что связано с

перераспределением π -электронной плотности между атомами углерода и молекулами интеркалята и появлением дополнительных делокализованных дырок в графитовых слоях. Как известно из модели Друде-Лоренца, электропроводность σ может быть записана в следующем виде: $\sigma = ne^2 \tau m^*$, где n — число; e — заряд электрона; τ — время релаксации; m^* — эффективная масса носителя тока.

Для определенной ступени соединений внедрения в графит (СВГ), обладающей определенным стехиометрическим составом, $n = \text{const}$ и $m^* = \text{const}$, т.е. уменьшение проводимости (увеличение сопротивления) прямо пропорционально (обратно пропорционально) времени релаксации τ . В свою очередь, время релаксации уменьшается при постоянной температуре из-за образования новых дефектов, возникающих при образовании ковалентных связей С-О.

Контроль за параметрами образца, постоянного находящегося в зоне реакции в среде интеркалята, позволяет точно зафиксировать не только время окончания внедрения интеркалята в графит, момент, когда электросопротивление достигает минимального значения, но и начало и окончание образования ковалентных связей в процессе окисления графитовой матрицы, что соответствует моменту времени t_2 , когда после полного внедрения интеркалята в момент времени t_1 , сопровождающегося увеличением проводимости и уменьшением электросопротивления до минимального, в момент t_3 начинается образование ковалентных связей при взаимодействии интеркалята с графитовой матрицей, что приводит к уменьшению проводимости и возрастанию электросопротивления, продолжающегося до момента, когда завершается образование ковалентных связей по всей поверхности контакта.

Универсальность предлагаемого способа в том, что можно использовать образцы не только в виде пластины с четко заданными размерами, но и порошкообразный графит. Когда образец имеет форму пластины, можно пользоваться тефлоновой кассетой либо помещать контакты непосредственно в отверстия, просверленные в образце. Благодаря тому, что электроды, необходимые для подачи тока на образец и регистрации электросопротивления, непосредственно контактируют с образцом, предлагаемый способ применим как в газо-, так и в жидкофазной среде, что унифицирует предложенный способ.

Пример 1. Пластины квазимонокристаллического графита марки УПВ 1ТМО размером $2 \times 0,2 \times 10 \text{ мм}^3$ помещают в тефловую кассету с 4-мя платиновыми прижимными контактами. Кассету помещают в стеклянный реактор с раствором интеркалята H_2SO_4 (95,7%) и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 на 1 г графита). Сразу после помещения образца в раствор пропускают постоянный электрический ток и регистрируют изменение электросопротивления от времени непрерывно, не вынося образец из зоны реакции, в течение всего опыта. Электросопротивление измеряют 4-зондовым методом на постоянном токе, регистрируя изменение напряжения с потенциальных контактов. Для исключения влияния термо-ЭДС все измерения проводят при двух противоположных направлениях тока. Величина тока $I = 5 \text{ мА}$. Напряжение с потенциальных контактов измеряют комбинированным цифровым прибором Щ 300 с точностью до 1 мкВ. Ток измеряют прибором Щ 4313 с точностью 10^{-5} мА . Уменьшение электросопротивления до минимального и выход кинетической кривой на стационарное значение указывает на окончание внедрения. В момент $\tau_1 = 90 \text{ мин}$ $R_1/R_0 = 5$. Начало увеличения электросопротивления отвечает началу образования ковалентных связей между атомами углерода и молекулами интеркалята. При $\tau_2 = 105 \text{ мин}$ $R_2/R_0 = 0,5$. Время окончания образования ковалентных связей τ_3 фиксируют по достижению максимального значения электросопротивления ($\tau_3 = 27 \text{ ч}$, $R_3/R_0 = 2$).

Пример 2. То же, что и в примере 1, но через образец пропускают переменный ток, что позволяет исключить коммутацию тока, необходимую в примере 1.

Пример 3. В пластине квазимонокристаллического графита марки УПВ 1ТМО размером $2 \times 0,2 \times 10 \text{ мм}^3$ просверливают 4 отверстия диаметром 0,25 мм на расстоянии 8 мм друг от друга. В отверстия вставляют платиновую проволоку диаметром 0,3 мм. При $\tau_1 = 90 \text{ мин}$ $R_1/R_0 = 0,5$; $\tau_2 = 98 \text{ мин}$, $R_2/R_0 = 0,5$; $\tau_3 = 25 \text{ ч}$, $R_3/R_0 = 2,0$.

Пример 4. Подготовку образца ведут так же, как в примере 3, затем образец помещают в реактор, в который в течение всего опыта подают газообразный SO_3 , получаемый из 65 % олеума. Опыт ведут при 40°C . При $\tau_1 = 100 \text{ мин}$, $R_1/R_0 = 0,6$; $\tau_2 =$

118 мин, $R_2/R_0 = 0,6$; $\tau_3 = 33 \cdot 60 \text{ мин}$, $R_3/R_0 = 1,6$.

Пример 5. Подготовку образца осуществляют так же, как в примере 1. Кассету с образцом помещают в никелевый реактор с раствором интеркалята BrF_3 при 15°C , из расчета мольного соотношения графит – интеркалят 1:10 (на $\sim 9 \cdot 10^{-3}$ графита 1,028 г BrF_3). Далее по примеру 1 до выхода электросопротивления на стационарное минимальное значение. При $\tau_1 = 78 \text{ мин}$ $R_1/R_0 = 0,6$. При ($\tau_1 + 10 \text{ мин}$) температуру в реакторе увеличивают до 250°C и продолжают регистрацию электросопротивления. $\tau_2 = 85 \text{ мин}$. $R_2/R_0 = 0,6$; $\tau_3 = 30 \cdot 60 \text{ мин}$, $R_3/R_0 = 1,7$.

Преимуществом данного способа является возможность ведения контроля как из жидкой, так и из газовой фазы. Соединения, получаемые после достижения времени τ_1 , по своему химическому составу (по данным химического анализа) являются соединениями внедрения в графит первой ступени. Анализ ИК- и ЯМР-спектров соединений, полученных по примерам, после достижения τ_2 и τ_3 указывают на образование ковалентных связей C-O и C-F в результате окисления графитовой матрицы. Непрерывный контроль за состоянием образца, находящегося в зоне реакции, позволяет более точно, чем по прототипу, определить время полного внедрения интеркалята, начала и окончания образования ковалентных связей между окислителем и графитовой матрицей. Точность контроля предложенного способа увеличивается также за счет того, что регистрация электросопротивления является прямым методом контроля, но значительно более простым, чем методы электронной спектроскопии и ЯМР, и не требует применения дорогостоящего оборудования.

Формула изобретения

Способ контроля образования соединений интеркалята с графитом, включающий помещение образца графита в среду, содержащую интеркалят, и регистрацию электросопротивления от времени, отличающийся тем, что, с целью повышения точности контроля и унификации способа, регистрацию электросопротивления ведут в зоне реакции, определяют время достижения минимального значения и время начала увеличения электросопротивления и с учетом полученных данных контролируют образование соединений.