

## ГРАФИТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ

Ю. А. ДЯДИН

Новосибирский государственный университет

## GRAPHITE AND ITS INCLUSION COMPOUNDS

Yu. A. DYADIN

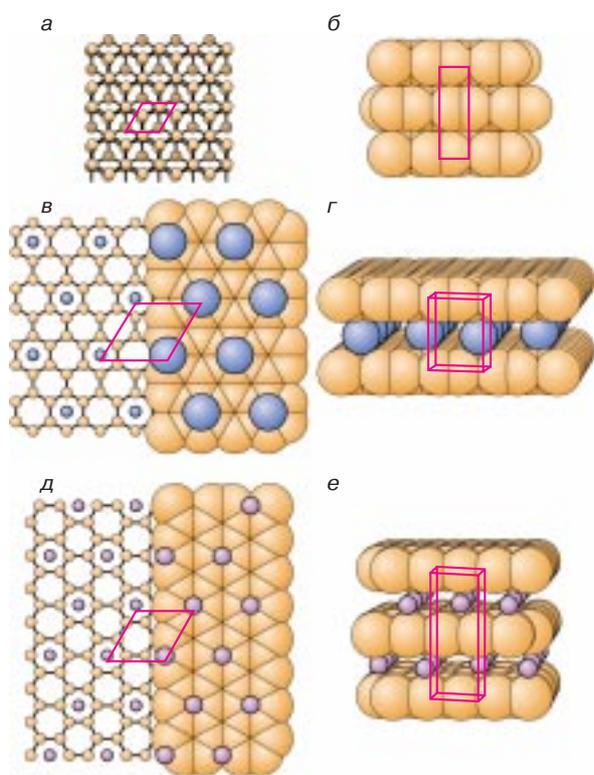
*The structure, properties and the region of application for graphite and its layered inclusion compounds are considered.*

*Рассмотрены строение, свойства и области использования графита и его слоистых соединений включения.*

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ГРАФИТА

Углерод имеет несколько аллотропных модификаций, из которых наиболее известны графит и алмаз. Можно упомянуть также карбин – линейные полимерные цепочки  $(=C=C=C=)_n$  или  $(-C\equiv C-C\equiv)_n$ , фуллерены – сферические и эллипсоидальные молекулы (например,  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ), аморфный углерод (сажу, например). Графит – наиболее стабильная при обычных условиях модификация, имеет ярко выраженное слоистое строение. В слоях атом углерода прочно связан химической связью с тремя другими находящимися на расстоянии  $1,42 \text{ \AA}$ , угол  $C-C-C$  равен  $120^\circ$ . Таким образом, плоский слой представляет собой как бы паркет из гексагонов, в вершинах которых расположены центры атомов углерода (рис. 1, а, б). Расстояние между слоями значительно больше –  $3,35 \text{ \AA}$ , слои связаны друг с другом фактически лишь слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Слои расположены таким образом, что половина атомов одного слоя находится под центрами гексагонов другого, а вторая половина – друг под другом (рис. 1, а, в), то есть в графите два вида кристаллографически разных атомов углерода. В обычном гексагональном графите слои расположены точно один под другим через один (чередование слоев АБАБАБ...). Напомним, что в кристаллохимии есть понятие элементарная ячейка – наименьший объем кристалла с максимальным набором элементов симметрии, повторением которого можно воспроизвести весь кристалл [1]. Обычный графит имеет гексагональную элементарную ячейку с параметрами  $a = b = 2,464 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,701 \text{ \AA}$ ,  $z = 4$ ; ячейка представляет собой призму, в основании которой лежит ромб с острым углом в  $60^\circ$  и длиной ребра  $2,464 \text{ \AA}$ , высота призмы  $6,701 \text{ \AA}$ , и такая ячейка содержит четыре атома углерода. На рис. 1 элементарная ячейка выделена. Реже встречается ромбоэдрическая модификация, у которой чередование слоев через два – АБВАБВ...

Как видно из расстояний между атомами в слоях и расстояний между слоями, все четыре валентных электрона участвуют в образовании химических связей в слое. Поэтому кратность связи  $1,33$  (длина одинарной связи в алмазе равна  $1,544 \text{ \AA}$ ). Однако очень малая часть электронов (примерно 1 на 18 000 атомов) находится в



**Рис. 1.** Структура графита (а, б) и его соединений с калием (в, г) и литием (д, е).

Вид сбоку дан в ван-дер-ваальсовых радиусах для углерода и в ионных радиусах для металлов.

Вид сверху для графита (а) дан в модели шарик (атом) и палочка (связь). Из рисунка видно, что атомы верхнего слоя чередуются со слоем через один (желтый цвет). Для соединений включения вид сверху (в, д) дан слева в модели шарик (атом) – палочка (связь) и справа в ван-дер-ваальсовых радиусах. Вид сбоку (г, е) дан в ван-дер-ваальсовых радиусах

зоне проводимости, формируя металлическую связь между слоями. По этой причине металлическая связь вносит крайне небольшой вклад в энергетику взаимодействия между слоями, которая определяется в основном ван-дер-ваальсовыми силами, но существенным образом определяет свойства графита, такие, как теплопроводность, которая в три раза превышает теплопроводность ртути, электропроводность, которая соизмерима с металлической (0,1 от электропроводности ртути), и характерный металлический блеск графита. Слоистость структуры определяет ярко выраженную анизотропию свойств: электропроводность вдоль направления слоев на два порядка выше, чем перпендикулярно им, и теплопроводность также гораздо (в пять раз) выше в направлении параллельно слоям, коэффициент теплового расширения перпендикулярно слоям

примерно в 20 раз больше, чем параллельно им. И это понятно, так как слабая связь между слоями легче рыхлится тепловым движением, чем сильная химическая связь в слоях. Относительно слабая связь между слоями позволяет широко использовать графит в качестве скользящих контактов для электрических машин, делает графит удобным твердым смазочным материалом для нагретых частей установок и двигателей (однако заметим, что при температурах порядка 2500°C и выше графит в значительной мере теряет свои смазочные свойства). С химической точки зрения графит достаточно инертен: заметное окисление на воздухе начинается лишь при температуре выше 500°C и даже при воздействии такого агрессивного реагента, как фтор, при комнатной температуре и давлении 5 кбар в течение 19 дней не наблюдалось никаких изменений.

Указанные физические свойства вместе с химической стойкостью графита позволяют использовать его в широчайшем диапазоне человеческой деятельности – от приготовления красок и грифелей для карандашей (название “графит” произошло от греч. γραφω – писать) до сопел ракетных двигателей и замедлителей нейтронов в атомных реакторах. Графит широко используют в химической промышленности для изготовления теплообменников, трубопроводов для агрессивных сред, как наполнитель пластмасс, материал для электродов разного назначения и многое, многое другое. Он является неоценимым материалом в металлургии для изготовления плавильных тиглей, труб, кристаллизаторов, чехлов для термопар и т.д. Однако, несмотря на свою достаточно высокую химическую инертность, графит довольно легко дает так называемые интеркалаты (слоистые соединения включения [2]) и с гораздо менее химически активными реагентами.

## СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА

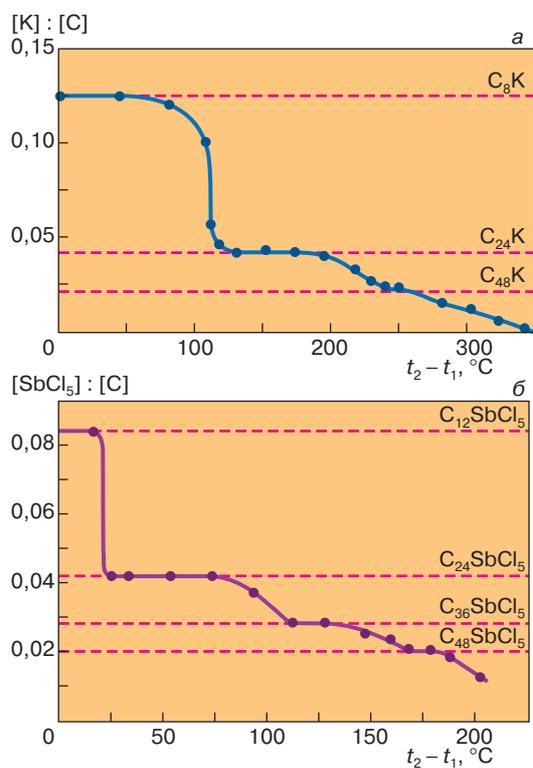
Почему мы говорим “соединения графита”, а не карбиды или соединения углерода? Дело в том, что во многих реакциях графитовые слои не разрушаются и ведут себя как гигантские молекулы, которые при разложении соединения сохраняют свою индивидуальность. Графитовый слой может выступать как акцептор электронов при взаимодействии с сильными восстановителями и, наоборот, как донор электронов при взаимодействии с окислителями.

### Соединения с избытком электронов в слое графита

#### Соединения с тяжелыми щелочными металлами.

Наиболее легко образуются соединения с тяжелыми щелочными металлами (начиная с калия). Для этого достаточно контакта графита с избытком жидкого или парообразного металла при температурах порядка

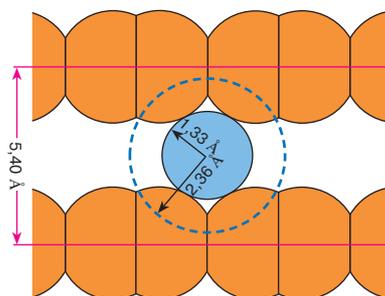
300–500°C. Открыты они были Фреденхагеном в 1926 году. Соединение калия с графитом  $\text{KC}_8$  имеет вид желтой бронзы и обладает гораздо более высокой электропроводностью, чем сам графит. Реакции внедрения металла в межслоевое пространство графита экзотермична, и выделение тепла возрастает в ряду  $\text{K}$  (360)  $\rightarrow$   $\text{Rb}$  (486)  $\rightarrow$   $\text{Cs}$  (666 Дж/г графита). Из рис. 2 видно, что при плавном изменении условий синтеза (изменение температуры образца при постоянном давлении паров калия) на кривой состава соединения калия с графитом (аналогично с  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$ ) наблюдаются четкие площадки, говорящие об образовании нескольких соединений практически определенного состава, а не о твердых растворах (с заметной областью гомогенности) за счет постепенного заполнения межслоевого пространства щелочным металлом.



**Рис. 2.** Изменение состава соединений графита с калием (а) и пентахлоридом сурьмы (б) в зависимости от условий синтеза.

И в том и в другом случае постоянное давление пара гостя создавалось выдерживанием гостя при определенной температуре (250°C для калия и 168°C для пентахлорида сурьмы). Графит, реагирующий с парами гостя, находился при разных, более высоких температурах. Разница температур между температурой гостя и графита отложена по оси абсцисс

Структурные исследования показали, что при внедрении атомов металла (М) слои графита раздвигаются (от  $l = 3,35 \text{ \AA}$  в графите до  $l = 5,40 \text{ \AA}$  ( $\text{K}$ ),  $5,65 \text{ \AA}$  ( $\text{Rb}$ ) и  $5,95 \text{ \AA}$  ( $\text{Cs}$ )) и смещаются таким образом, что становятся точно друг под другом (чередование АМАМА...). Такое смещение требует всего около  $8 \text{ кДж/г}$  атом и окупается благоприятной геометрией. Гостевые атомы располагаются не беспорядочно, а как показано на рис. 1, в на расстоянии  $4,91 \text{ \AA}$  друг от друга. Стехиометрия при таком расположении атомов (см. выделенную элементарную ячейку) составляет  $\text{MC}_8$ . Как видно из рис. 3, а также из данных по межслоевым расстояниям, металл внедряется в виде иона, отдавая свой электрон в графитовый слой. Графит, таким образом, является макрокатионом. При понижении концентрации металла (давления паров) в исходной реакционной смеси снижается и его содержание в соединении за счет как понижения концентрации в слое (убирается каждый третий атом металла, сетка расположения ионов из треугольной становится гексагональной и стехиометрия в слое становится  $\text{MC}_{12}$ ), так и за счет появления незаполненных слоев. Если слои металла отделены друг от друга двумя (тремя, четырьмя и т.д.) слоями графита, то соединение называется соединением второй ( $n = 2$ ) (третьей,  $n = 3$ , четвертой,  $n = 4$  и т.д.) ступени. Стехиометрия для соединения II ступени –  $\text{MC}_{24}$ , для III ступени –  $\text{MC}_{36}$ , для IV ступени –  $\text{MC}_{48}$  и т.д. Чередование слоев графита для соединения II ступени таково: АМАВМВАМА, то есть через слой металла слои графита расположены одинаково, а граничащие друг с другом смещены как в чистом графите. Нетрудно видеть, что период идентичности в  $\text{ \AA}$  вдоль оси  $c = (n - 1) \cdot 3,35$ . Встречаются соединения и дробных ступеней, например соединение степени  $3/2$ , в котором чередование слоев таково: АМАВМВМВМВА..., то есть как бы сочетаются в соотношении 1 : 1 соединения первой и второй ступеней.



**Рис. 3.** Сечение структуры графита, перпендикулярное плоскости слоя вдоль длинной диагонали ромба (рис. 1, в), показывающее, что калий внедряется в межслоевое пространство графита в виде иона (ионный радиус  $R_i = 1,33 \text{ \AA}$ ), а не атома ( $R_g = 2,36 \text{ \AA}$ )

**Соединения с литием и натрием.** Расположение ионов лития в межслоевом пространстве графита отличается от описанного выше для тяжелых щелочных металлов (см. рис. 1, *d*, *e*): они расположены ближе друг к другу —  $a = 4,29 \text{ \AA}$  и стехиометрия для соединений первой ступени  $\text{LiC}_6$ . Поскольку ион лития маленький ( $r = 0,68 \text{ \AA}$ ), графитовые слои раздвигаются незначительно ( $l = 3,73 \text{ \AA}$ ) и расположение их друг относительно друга такое же, как в графите, то есть параметр  $c = 2l$ . Известны соединения от  $\text{LiC}_6$  до  $\text{LiC}_{72}$  (XII ступень). Но непосредственно с графитом при обычных условиях литий не взаимодействует. Для этого нужны высокие температуры ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) и давления ( $P > 10$  кбар). Обычно соединения лития получают обработкой графита раствором лития в аммиаке или метиламине.

С натрием графит взаимодействует хуже всего. Известны только соединения высоких ступеней ( $\text{NaC}_{48}$  —  $\text{NaC}_{64}$ ). Нужно, однако, заметить, что при очень больших давлениях и температурах были получены фазы с гораздо более высоким содержанием металла в графите (вплоть до  $\text{LiC}_2$ ,  $\text{NaC}_2$ ,  $\text{MC}_{4-6}$ , где  $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). При этом наблюдается явление “гнездования” гостевых ионов с некоторым перекрытием их сфер, очерченных ионными радиусами.

**Соединения с другими металлами.** Непосредственно щелочноземельные металлы ( $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) и лантаниды ( $\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ) образуют соединения  $\text{MC}_8$  в условиях, близких к таковым для лития. Нагревание должно быть осторожным, так как перегрев ведет к образованию карбидов. В этих случаях металл внедряется в виде иона. Прямой синтезом с переходными металлами ( $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mo}$ ) по понятным причинам не удавалось получить подобные соединения. Красивый обходной маневр предложили Ю.Н. Новиков и М.Е. Вольпин. Они осторожно восстанавливали (водородом или лучше анион-радикалом, например натрий-нафталином) слоистые соединения хлоридов соответствующих металлов. Интересно, что для  $\text{Fe}^0$  было получено соединение первой ступени с межслоевым расстоянием  $5,8 \text{ \AA}$  и это соответствует внедрению скорее свободного атома железа с его ван-дер-ваальсовыми размерами. В некоторых случаях, однако, со временем межслоевое пространство уменьшалось до  $4,66 \text{ \AA}$ , и это авторы объясняют взаимодействием гость-хозяин по типу образования  $\pi$ -комплексов.

**Тройные соединения.** Соединение  $\text{KC}_8$ , имеющее цвет желтой бронзы, уже при обычных условиях в атмосфере водорода медленно его адсорбирует и превращается в соединение второй ступени  $\text{KC}_8\text{H}_{2/3}$ , окрашенное в голубой цвет. В этом соединении между двумя слоями графита, расположенными на расстоянии  $8,53 \text{ \AA}$ , помещается тройной гостевой слой — калий-водород-калий. Реакцией гидрида калия с кристаллическим

графитом удалось получить не только это соединение, но и фиолетовое соединение первой ступени  $\text{KC}_8\text{H}_4$ . Интересно, что давление десорбции подобных дейтеридов в шесть раз выше, чем у гидридов, и в этом отношении интеркалаты графита имеют преимущества перед гидридами металлов при разделении изотопов. Имеется также сообщение о том, что при низких температурах (ниже  $-180^\circ\text{C}$ ) довольно быстро сорбируются и водород и дейтерий, но при этом не наблюдается обменной реакции  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ , и теплота сорбции составляет всего  $-9$  и  $-11$  кДж/моль соответственно. И то и другое свидетельствует о том, что в данном случае наблюдается обычная физическая сорбция в отличие от описанной выше хемосорбции. Сорбционная способность  $\text{KC}_{24}$  для  $\text{H}_2$  составляет  $144 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , что позволяет ему конкурировать с такими сорбентами, как активированный уголь или цеолиты. При этом изотопный эффект в некоторых случаях значительно выше, чем для синтетических цеолитов, использующихся для разделения изотопов водорода в газовой хроматографии.

Аммиак и амины образуют синие соединения состава  $\text{C}_{12}\text{M}(\text{NH}_3)_2$ , в которых толщина межслоевого пространства  $l = 6,6 \text{ \AA}$  не зависит от природы металла, но зависит от природы амина ( $6,9 \text{ \AA}$  для метиламина и  $8,5 \text{ \AA}$  для этилендиамина). Это и понятно, поскольку размер молекул аминов больше размера катиона любого из рассматриваемых металлов.

До середины 90-х годов не были известны соединения включения графита с органическими молекулами в отличие от некоторых глин — слоистых силикатов (например, монтмориллонит) и слоистых дисульфидов (например,  $\text{MoS}_2$ ). И связано это, скорее всего, с тем, что только ван-дер-ваальсового взаимодействия недостаточно для раздвижения слоев и образования соединений. Интеркалаты графита в значительной мере образуются за счет переноса заряда от гостевой подсистемы к хозяйской или наоборот. Однако соединения графита с щелочными металлами могут включать многие органические молекулы, образуя тройные соединения. При этом взаимодействие между металлом и органической молекулой играет важную роль. ТГФ и бензол легко взаимодействуют с соединениями второй ступени  $\text{MC}_{24}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) и  $\text{LiC}_{12}$ , образуя соединения первой ступени. Бензол не взаимодействует с  $\text{KC}_8$ , но включается в него вместе с ТГФ, образуя уже четверное соединение  $\text{K}(\text{TGF})_{0,4}(\text{C}_6\text{H}_6)_{0,4}\text{C}_8$ . А вот удалить бензол из этого соединения в отличие от ТГФ практически невозможно, и связано это с тем, что бензол олигомеризуется в межслоевом пространстве с образованием не только бифенила, но даже три- и тетрафенила. Аналогично при  $-80^\circ\text{C}$  этилен обратимо внедряется в  $\text{CsC}_{24}$ , однако уже при  $0^\circ\text{C}$  реакция становится необратимой благодаря полимеризации.

### Соединения с недостатком электронов в слое графита

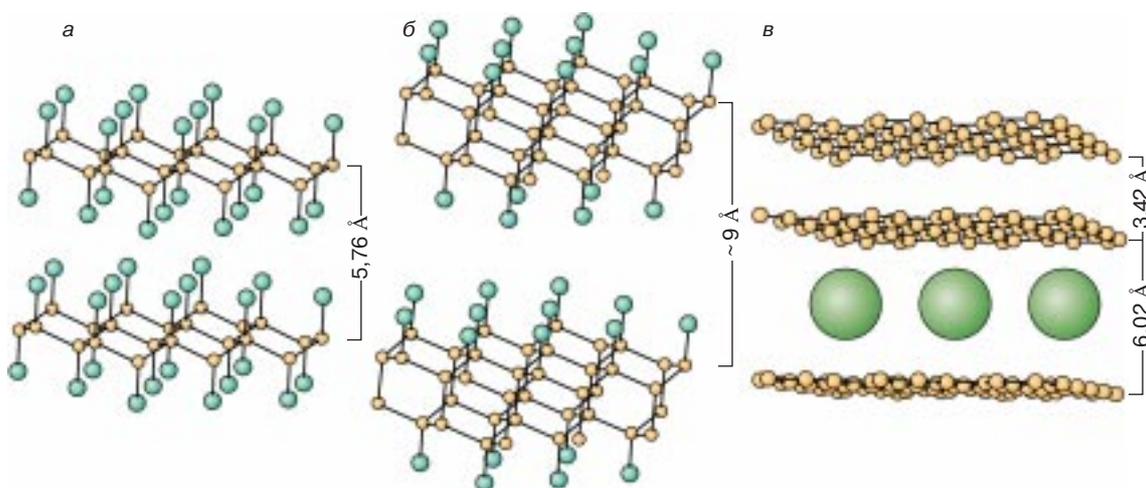
**Соединения с галогенами.** При контакте графита с газообразным или жидким бромом легко образуется соединение, состав которого можно передать формулой  $C_8Br$ . В этом соединении графит выступает в роли донора электронов. Поэтому формула  $C_{48}^+ \cdot 3Br_2^-$  более правильна, так как указывает на то, что в межслоевое пространство включается молекулярный бром с переносом одного электрона примерно на каждые три молекулы брома. Казалось бы, хлор как более электроотрицательный элемент должен образовывать еще более прочное соединение. Но аналогичное соединение с хлором крайне неустойчиво и существует при очень низких температурах ( $-78^\circ C$ ). Иод вообще не образует соединений с графитом, фтор хотя и взаимодействует с графитом, но внедряется не молекула, тогда как молекулы  $ICl$  и  $IBr$  внедряются в межслоевое пространство графита даже лучше, чем бром. В чем же дело? Очевидно, что не химическая природа галогена определяет его реакционную способность в данном случае. Картина проясняется, если мы вспомним, что расстояния между впадинами в центре гексагонов графитового слоя (см. рис. 1 и 3) равно  $2,46 \text{ \AA}$ , расстояния между атомами в  $Br_2$ ,  $ICl$  и  $IBr$  равны  $2,27$ ;  $2,40$  и  $2,49 \text{ \AA}$ , тогда как в молекулах  $F_2$ ,  $Cl_2$  и  $I_2$  межатомные расстояния  $1,42$ ;  $1,99$  и  $2,67 \text{ \AA}$  соответственно, то есть либо слишком малы, либо слишком велики для удобного расположения молекулы гостя между слоями графита. Более того, молекула брома даже несколько растягивается при интеркаляции (расстояние между атомами в молекуле брома увеличивается на  $0,04 \text{ \AA}$ ), приспособившись таким образом к геометрии межслоевого пространства.

Как мы уже отмечали, непосредственно фтор не взаимодействует с графитом при обычных условиях. Но при повышенных температурах ( $350\text{--}630^\circ C$ ) образуются нестехиометрические соединения валового состава  $C_xF$  ( $0,8 < x < 2$ ). Цвет изменяется от черного через разные тона коричневого и желтого к белому по мере увеличения содержания фтора в соединении. Эти так называемые высокотемпературные фториды графита разделяют на два типа нестехиометрических соединений: полифторидиуглерод, у которого состав близок к  $C_2F$ , и полифторидмоноуглерод —  $CF$  [3]. Первый получается в интервале температур  $350\text{--}400^\circ C$ , второй —  $400\text{--}600^\circ C$ . Интересно, что если уж получен полифторидиуглерод, то он не переходит в полифторидмоноуглерод даже за 120 ч при температуре  $600^\circ C$ . В этих соединениях между углеродом и фтором образуются связи в значительной степени ковалентные. В результате этого графитовый слой теряет свою индивидуальность, угол  $C\text{--}C\text{--}C$  в соединении становится меньше  $120^\circ$ , а

углеродный слой — не плоским, а складчатым, длина связи  $C\text{--}C$  увеличивается, существенно уменьшается электропроводность и  $CF$  является изолятором. Строение рассмотренных соединений, по данным их первооткрывателя японского исследователя Н. Ватанабэ, представлено на рис. 4, из которого видно, что каждый атом углерода имеет четыре ковалентные связи. В случае  $CF$  к каждому атому углерода поочередно с одной и другой стороны присоединяется по атому фтора, а в случае  $C_2F$  атомы углерода поочередно связаны с атомами фтора с одной, а с атомами углерода соседнего слоя с другой стороны. Для этих соединений не характерно образование интеркалатов. Другое дело — фториды графита, получаемые при низких температурах ( $15\text{--}100^\circ C$ ) с помощью катализаторов ( $HF$ ,  $AgF$  и т.д.). При таком осторожном фторировании дело не доходит до образования ковалентных связей  $C\text{--}F$ , и так называемые низкотемпературные фториды графита — неплохие проводники электрического тока и весьма склонны к образованию соединений включения. Их состав  $C_xF$ , где  $2 < x < 24$ . Здесь, как и в рассмотренном выше случае, выделяются несколько доминирующих составов с  $x \approx 2, 4$  и  $6$ .

Соединение  $C_6F$  является соединением включения ионов фтора в графит, матрица которого выполняет роль макрокатиона (рис. 4, в). В соединениях  $C_4F$  и  $C_2F$ <sup>1</sup> графитовый слой остается плоским, связь в значительной мере сохраняет ионный характер, они достаточно хорошо проводят электрический ток и легко образуют соединения включения с неорганическими (например,  $ClF_3$ ,  $N_2O_4$ ) и органическими (ацетон, бензол, толуол) молекулами. Синтезированное при низких температурах соединение  $C_2F$  имеет приблизительно тот же интервал составов, что и высокотемпературная модификация  $C_2F$ , о которой речь шла выше, но существенно отличается, как показали новосибирские исследователи А.С. Назаров, В.Г. Макотченко и другие, строением и свойствами. В отличие от высокотемпературной модификации в низкотемпературной  $C_2F$  (как и в  $C_4F$ ) графитовый слой одинарный с расположением фтора по обе стороны. Фтор достаточно прочно удерживается в отличие от упомянутых только что гостевых органических и неорганических молекул, которые относительно легко могут быть удалены при нагревании или замещены другими гостевыми молекулами обменными реакциями, что позволяет говорить о фторграфитовой матрице и фтор, расположенный в межслоевом пространстве, относить к хозяину, а не к гостю. Подобные фторграфитовые матрицы кроме прямого фторирования графита могут быть получены из слоистых соединений

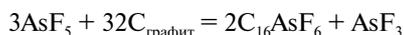
<sup>1</sup> Низкотемпературную модификацию мы выделяем курсивом.



**Рис. 4.** Вид сбоку на структуры некоторых фторидов графита: высокотемпературные фториды CF (а), C<sub>2</sub>F (б) и низкотемпературная форма C<sub>6</sub>F (в)

графита с фторирующими агентами, такими, как XeF<sub>2</sub> в HF, ClF<sub>3</sub> и др.

**Соединения с галогенидами металлов.** Гексафториды некоторых переходных элементов, обладающие высоким сродством к электрону (PtF<sub>6</sub>, IrF<sub>6</sub>, OsF<sub>6</sub>), образуют с графитом соединения включения I ступени. С AsF<sub>5</sub> образуется аналогичное соединение по реакции

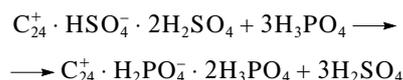


Нужно заметить, что соединения включения графита с дефицитом электронов в графитовом слое (так же как и с их избытком) с одним и тем же гостем в зависимости от условий равновесия могут образовывать соединения разных ступеней. Причем при монотонном изменении условий равновесия состав интеркалата меняется скачкообразно, с четко выраженными остановками на изобаре, говорящими об образовании фактически соединений определенного состава (см. рис. 2, б).

Хлориды железа (II) и (III), никеля, кобальта, марганца, меди, алюминия, галлия, редкоземельных элементов в присутствии окислителя (обычно Cl<sub>2</sub>) достаточно легко образуют интеркалаты разных ступеней в зависимости от условий синтеза. Некоторые из них, как соединения с хлоридом алюминия, легко разлагаются водой, другие, как соединения с хлоридом железа, довольно устойчивы к ней.

**Соединения с кислотами.** В присутствии сильных окислителей графит взаимодействует со многими кислотами: азотной, фтористоводородной, фосфорной, трифторуксусной и хлорной. Вообще первым обнаруженным соединением включения графита был его бисульфат C<sub>24</sub><sup>+</sup> · HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> · 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, открытый П. Шауфхейт-

лем в 1841 году. Возможны реакции обмена кислотами, например



Оксиды и фтороксиды графита в какой-то мере аналогичны высокотемпературным фторографитам: в них также связь углерод–кислород (фтор) в значительной степени ковалентная и графитовые слои теряют свою планарность. Оксид графита может быть получен окислением графита сильными окислителями (KClO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>) в крепких растворах серной кислоты. Здесь реакция идет в две стадии: сначала (в считанные минуты) образуется бисульфат графита с включенными окислителями, а затем уже идет (в течение нескольких часов) реакция окисления графита. Оксифториды получают фторированием окиси графита, изучены они мало.

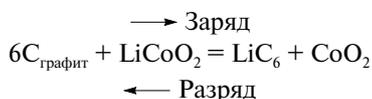
**Оксид графита.** Оксид графита – широко употребляемый термин для продуктов окисления графита, далеко не полностью соответствует этому. Любая оксид графита, даже высушенная над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, содержит водород, и состав ее переменный (C<sub>7</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>O<sub>4</sub>H<sub>3</sub>). В высушенной над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> окиси графита межплоскостные расстояния порядка 6 Å, и это расстояние практически не меняется при поглощении до 4,5% воды, тогда как в дальнейшем межслоевое расстояние увеличивается пропорционально содержанию воды и может достигать 12 Å. Кроме воды оксид графита способен сорбировать другие полярные жидкости. На этом основано приготовление мембран, проницаемых для воды и непроницаемых для неполярных веществ (например, благородных газов, азота). При внедрении в оксид графита

*n*-спиртов и *n*-аминов слои могут раздвигаться до 40 Å и более, и в этом окись графита очень похожа на слоистые алюмосиликаты (глины, натриевый монтмориллонит, например).

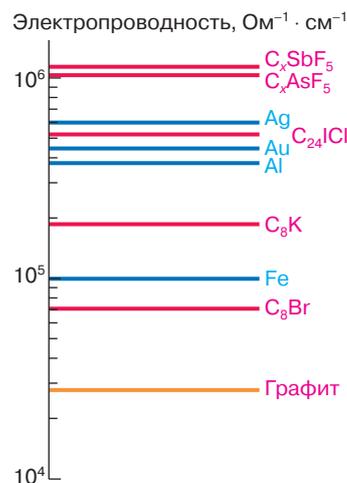
### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА

Сам графит обладает исключительно большим набором полезных физико-химических свойств, которые позволяют широко использовать его в различных областях человеческой деятельности. Способность графита включать ионы (атомы, молекулы) разнообразных веществ позволяет в некоторых случаях существенно усилить его полезные свойства. Интеркаляция, как правило, приводит к существенному увеличению электропроводности. Так, проводимость  $C_{24}I$  превышает проводимость золота при одинаковых условиях. Это обусловлено ростом концентрации носителей тока по сравнению с графитом при сохранении их высокой подвижности, связанной с двухмерным характером явления переноса. На рис. 5 показана электропроводность некоторых соединений включения графита наряду с электропроводностью металлов. Это сравнение показывает перспективность использования интеркалатов графита в качестве электропроводников, особенно если учесть, что сейчас хорошо развито изготовление углеродных волокон и ведутся работы по получению волоконных интеркалатов. Основной недостаток этих материалов — неустойчивость их работы во времени.

Второе перспективное направление — это использование в качестве электродов в различных батареях и аккумуляторах. Очевидно, батарея, основанная на фторе и литии, является в теоретическом плане лучшей по всем показателям, но, увы, создать обратимые электроды в этой системе напрямую не удастся. Сейчас удалось создать батарейку с разностью потенциалов до 4,8 В, схема одной из них:  $Li/LiClO_4-ПК/C_xF_y, C_xMF_y$  (ПК — пропиленкарбонат). Японская фирма “Sony” создала аккумулятор, выдерживающий более 1000 циклов “заряд — полный разряд”, основанный на идеализированной реакции



Кроме этого, хорошо просматривается возможность применения интеркалатов графита как смазочных ма-



**Рис. 5.** Электропроводность графита и некоторых его соединений включения в сравнении с наиболее широко известными металлическими проводниками. Электропроводность металлической меди чуть ниже электропроводности серебра и на графике не показана

териалов в химически агрессивных средах, как хранителей агрессивных веществ (например,  $ClF_3$  в полифториддиуглероде).

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Серезжин В.Н., Блатов В.А.* Координационные числа атомов и структура металлов // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 8. С. 35–39.
2. *Дядин Ю.А.* Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения // Там же. 1998. № 2. С. 79–88.
3. *Okino F., Touhara H.* Graphite and Fullerene Intercalation Compounds // Comprehensive Supramolecular Chemistry / Ed. by J.L. Atwood et al. Oxford: Pergamon Press, 1996. Vol. 7. P. 25–76.

Рецензент статьи А.Р. Кауль

\* \* \*

Юрий Алексеевич Дядин, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии факультета естественных наук Новосибирского государственного университета, зав. лабораторией клатратных соединений Института неорганической химии СО РАН. Область научных интересов — клатратные соединения, супрамолекулярная химия. Автор около 200 научных публикаций, двух монографий и двух учебных пособий.