

**Abstract**

The basic parameters, which determine the physical and chemical processes occurring in the surface layer during the laser sintering of composites from superhard materials, are temperature, time of heating and cooling rate. These parameters are directly dependent on a number of factors related to the laser beam, the powder mixture components and the implementation of the terms of the technological sintering process. The ultimate goal of the laser sintering is to provide to the surface layer of composite a set of physical-mechanical and performance properties. Between the physicochemical processes and performance properties there is an ordered tie through the qualitative characteristics of the formed surface layer of the composite with superhard material. The determination of the interactions allows us to design technological processes to obtain a secure result of laser sintering of composites with superhard materials of tool purpose. In this article the mechanism and factors, affecting the formation of tool abrasive layer during the laser sintering with different wavelength, was considered. The ranges of optimum conditions of irradiation without loss of superhard material abrasive properties were determined.

**Keywords:** laser sintering, superhard materials, tool composites

У цій статті розглянуті різні варіанти синтезу шаруватих сполук графіту. Розглянуто шляхи синтезу шаруватих сполук графіту з інтеркалантами, які мають аніонну структуру, коли у міжплоскісний простір графіту проникають різні аніони неорганічних сполук. Шаруваті сполуки графіту, що синтезуються, в подальшому можуть знайти застосування в ливарному виробництві та обробці металів тиском

**Ключові слова:** шаруваті сполуки графіту, інтеркаляція, акцепторні сполуки графіту, донорні шаруваті сполуки

В данной статье рассмотрены различные варианты синтеза слоистых соединений графита. Показаны пути синтеза слоистых соединений графита с интеркалантами, имеющими анионную структуру, когда в межплоскостное пространство графита внедряются различные анионы неорганических соединений. Синтезируемые слоистые соединения графита в перспективе могут найти применение в литейном производстве и обработке металлов давлением

**Ключевые слова:** слоистые соединения графита, интеркаляция, акцепторные соединения графита, донорные слоистые соединения

## 1. Получение и химические свойства слоистых соединений графита

Графит - одна из кристаллических модификаций углерода. Представляет собой систему плоских полиароматических слоев с углеродными атомами в  $sp^2$ -гибридных состояниях. Каждый С-атом в плоскости связан с тремя соседними ковалентными связями с длиной 0,1417 нм [1]. Полиареновые слои связаны слабыми дисперсионными, ван-дер-ваальсовыми, диполь-дипольными взаимодействиями; межосевое расстояние

составляет 0,3345 нм. Теоретическая плотность графита 2265 кг/м<sup>3</sup>; но для реальных образцов, как правило, несколько ниже [2].

Идеальная решетка графита представлена двумя кристаллографическими модификациями: гексагональной, в которой атомы углерода располагаются точно над (или под) центрами гексагонов соседнего слоя (последовательность слоев аоаоао ...) и ромбоэдрической, где второй и третий слои сдвинуты относительно первого (последовательность аосос ...) [2,3]. Реальные графиты отличаются от идеальных наличием дефек-

УДК 546.26-162

# СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГРАФИТА

**А. Н. Довгаль\***

**А. А. Костиков**

Кандидат физико-математических наук, доцент\*

Контактный тел.: 067-702-59-82

E-mail: al\_kost\_63@mail.ru

**А. А. Кузнецов**

Кандидат химических наук, доцент\*

Контактный тел.: 050-597-45-46

**В. Н. Черномаз**

Кандидат физико-математических наук, доцент,

заведующий кафедрой

Контактный тел.: (0626) 41-69-56

E-mail: pm@dgma.donetsk.ua

\*Кафедра прикладной математики

Донбасская государственная машиностроительная

академия

ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, Донецкая обл.,

Украина, 84313

тов: вакансий, нарушений порядка чередования слоев, краевых и винтовых дислокаций, примесных атомов и других [1-3].

Сравнительно слабые силы, действующие между слоями графита (энергия связи порядка 40...45 кДж/моль [2]), определяют возможность внедрения различных веществ в графитовую матрицу, что приводит к образованию слоистых соединений графита (ССГ). В настоящее время хорошо изучены ССГ с различными веществами, которые по типу взаимодействия внедрившихся веществ (интеркалантов) с кристаллической решеткой графита можно разделить на несколько основных групп [4].

1. Акцепторные ССГ, в которых полиареновые сетки несут положительный заряд и представляют собой макрокатионы  $C_n^+$ . К этой группе относятся ССГ с кислотами (серной, азотной и др. [5]), с фторидами, хлоридами и бромиды металлов (фториды сурьмы и мышьяка, хлориды и бромиды алюминия и др. [6]) и ССГ с галогенами [7]. Сюда же входят ковалентные слоистые соединения с кислородом и фтором, в которых, в отличие от всех других ССГ, связи интеркаланта с полиареновыми фрагментами ковалентны [8,5].

2. Донорные ССГ, где интеркалант выступает донором электронов, а графитовые слои являются макроанионами  $C_n^-$ . К этой группе относятся ССГ со щелочными и щелочноземельными металлами [9].

3. ССГ с переходными металлами. В этих соединениях атомы переходных металлов образуют π-комплексы с углеродной сеткой графита. В таких комплексах π-электроны полиареновых слоев взаимодействуют с d-орбиталями атомов переходных металлов [4].

Состав ССГ обычно передают формулами типа  $C_nM$ , где n - число углеродных атомов, приходящихся на одну молекулу M интеркаланта. Структуру ССГ характеризуют стадией внедрения - числом углеродных слоев, находящихся между слоями внедренного интеркаланта [5].

При описании ССГ используют две структурных характеристики: толщину заполненного слоя ( $I_c$ ) и период идентичности ( $I_C$ ) в направлении кристаллографической оси C, представляющей собой расстояние между слоями интеркаланта [5]. (см. рис.1) В соединениях первой стадии выполняется условие  $I_C = I_c$ .

Установлено [10], что процесс внедрения частиц в структуру графита (интеркалирование) происходит не одновременно, а в определенной последовательности. Внедрение интеркалантов включает их адсорбцию на базовой плоскости графита, которая сопровождается переносом электронов между гостевыми частицами и фрагментом  $C_n$ . Первыми для внедрения открываются межслоевые пространства, прилегающие к базовой плоскости. Их заполнение ведет к открыванию других пространств, т.е. открытие и заполнение интеркалантами происходит по нормали к базовой плоскости графитовой частицы.

Образование ССГ той или иной стадии зависит от концентрации и природы внедряющихся частиц, степени переноса заряда в паре "C-M", а в случае акцепторных ССГ - степени окисления графита. Для объяснения явления стадийности при образовании ССГ и легкости взаимного перехода между соединениями с различными стадиями предложено несколько моделей [11]. Среди них - доменная модель, а также модель,

рассматривающая интеркаланты в виде эластичных диполей. Отметим, что в настоящее время отсутствует единая модель интеркалирования, объясняющая все аспекты химии и механизмов синтеза ССГ. Обсуждение разных моделей носит чисто качественный (феноменологический) характер.

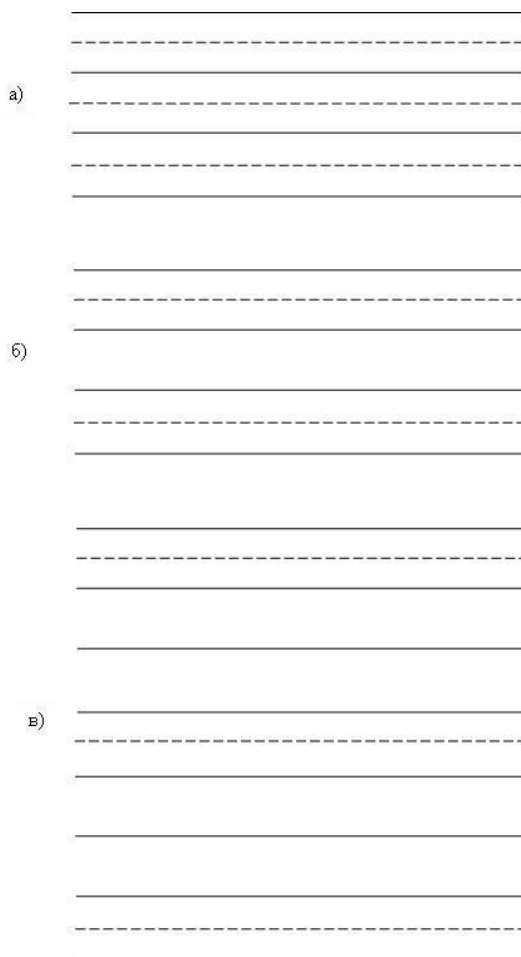
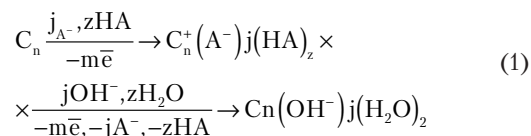


Рис. 1. Схема строения слоистых соединений графита различных степеней насыщения; А – слоистые соединения 1 степени; Б – слоистые соединения 2 степени; В – слоистые соединения 3 степени; \_\_\_\_\_ - слой графита; : : : : - слой интеркалированного соединения

## 2. Акцепторные соединения графита

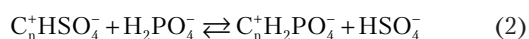
Наиболее изученные представители акцепторных ССГ - кислые слоистые соединения графита (ионные соединения) и окись графита (ковалентные соединения) [3,5,7,8]. Эти вещества получают в кислых средах в присутствии окислителя [12]



Здесь  $C_n$  - полиареновый монослой графита, HA - кислота,  $A^-$  - анион кислоты.

Кислоты, не обладающие окислительными свойствами, внедряются только в присутствии окислителей ( $\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ), либо в ходе анодного окисления графита в кислотных электролитах [13]. Кислоты-окислители внедряются в графит непосредственно из растворов или паров, например, азотная кислота [14].

Описанным приемом получены многочисленные кислые соединения графита - бисульфат, нитрат, фосфат, пирофосфат, перхлорит, биселенат, арсенат, кислый фторид и другие [5]. Все эти соединения вступают в обменные реакции с другими кислотами, обмениваясь анионами, например,



Это широко используется в тех случаях, когда прямая реакция по каким-либо причинам затруднена.

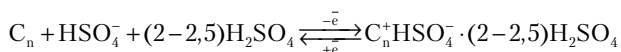
Кислые слоистые соединения обычно нестабильны.

При обработке водой и, особенно, водными растворами щелочей они разрушаются. Контакт кислотных ССГ с простыми эфирами, спиртами, лактонами меняет их состав; при нагревании отщепляют кислоту, а при температурах 500...1000<sup>0</sup>С (в зависимости от природы интеркаланта) они полностью разлагаются. Следует отметить, что универсальные рецепты синтеза разных ССГ отсутствуют; в каждом (конкретном случае требуется подбор реагентов, реакционной среды и оптимизация условий получения. Остановимся подробнее на тех ССГ, которые используют в промышленности и, в силу этого, изучены более подробно.

## 2.1. Бисульфат графита

Бисульфат графита открыт Шауфхейтелем в 1841 г. [5], с него началась история изучения ССГ. Получают в концентрированной (80%) серной кислоте по реакции:

В качестве окислителей наиболее часто используют  $\text{HNO}_3$ , соединения хрома (VI), персульфаты щелочных металлов или аммония, перекись водорода. В зависимости от степени окисленности полиареновых фрагментов  $\text{C}_n$  значения n могут быть 24, 48, 72, 96, 120. Бисульфат графита первой стадии - "голубой графит" - передается формулой  $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Окисление протекает быстро (обычно за несколько минут) и не требует специального оборудования.

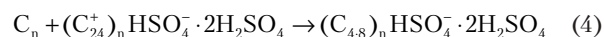


Методами рентгеноструктурного анализа, пикнометрическими и кинетическими измерениями показано [15,16], что голубой графит солеподобная система со слоистой решеткой, состоящей из чередующихся углеродных слоев и расположенных в межслоевых пространствах бисульфат-анионов  $\text{HSO}_4^-$  и молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выступающих сольватолгандами по отношению к аниону. При образовании бисульфата графита структура слоев и их ароматический характер не изменяются, а расстояние между ними возрастает с 0,335 до 0,798 нм. Количество внедренных частиц  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  увеличивается с ростом степени окисления графита и достигает максимальных величин в

случае голубого графита. При неполном окислении (обычно реализуется при недостатке окислителя) или при действии восстановителей (в том числе катодной поляризации) образуются бисульфаты более высоких стадий [3,16]  $(\text{C}_{24}^+)_x \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ , где x – номер стадии (x=1,2,3 ...).

При увеличении номера стадии происходит уменьшение плотности слоя интеркалантов [15,16]. Это свидетельствует о том, что в бисульфатах графита (стадий 2 и выше) низка степень двухмерной упорядоченности  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то есть эти слои подобны жидким пленкам. Более высокая плотность серной кислоты в межслоевых пространствах по сравнению с этой величиной для свободного реагента является доказательством отсутствия параллельной интеркаляции графита молекулами воды, хотя такая возможность и не отрицается. В общем случае, структура бисульфата, как и состав, зависят от вида окислителя и времени реакции.

Реакция образования бисульфата графита обратима; при восстановлении или нагревании происходит деинтеркаляция внедренных ионов и молекул. Процесс протекает ступенчато [3,14,15] через образование ССГ более высоких стадий вплоть до полной регенерации исходной структуры графита. Бисульфат графита - окислитель, восстанавливается соединениями железа (II), олова (II), иодид-ионами, а также в контакте с исходным графитом, переходя при этом в соединения более высоких стадий, например



Потенциалы ССГ стадий I и II в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  относительно нормального водородного электрода составляют 0,49 и 0,23 В, соответственно [15]. Органические кислородсодержащие соединения (простые и сложные эфиры, кетоны, кислоты) разрушают бисульфат графита, а его отмывка концентрированными минеральными кислотами (фосфорной, селеновой, азотной и др.) вызывают протекание обменных реакций типа (2) с образованием смешанных ССГ, например,  $(\text{C}_{24}^+)_n \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{HNO}_3$ . Алканы, арены,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  с указанным ССГ не реагирует.

Неустойчивость бисульфатов графита (особенно I стадии), легкость реакций деинтеркаляции и анионного обмена объясняют [17,18] высокой подвижностью внедренных частиц вдоль кристаллографической оси. Коэффициент диффузии частиц  $\text{HSO}_4^-$  составляет  $10^{-5} \dots 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , что близко к значению коэффициента диффузии бисульфат-анионов в водных растворах.

Нагревание бисульфата графита при температурах до 100<sup>0</sup>С приводит к его частичному разрушению. Процесс протекает ступенчато от низких к высоким стадиям [3]. При нагревании до 500...1500<sup>0</sup>С ССГ полностью разрушается; частицы графита сильно расширяются вдоль оси c и принимают форму вермикул. Процесс получил название "вспучивание" по аналогии с термическим вспучиванием слоистого минерала - вермикулита. Количественно степень вспучивания выражают отношением объемов вспученного и исходного ССГ [19], которое сильно зависит от скорости и конечной температуры нагревания, состава бисульфата графита, размеров частиц и степени окисления. Механизм расширения малоизучен [20,21], бисульфат графита

начинает терять массу уже при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ . К  $450 \dots 460^{\circ}\text{C}$  общая потеря массы достигает 13 %, а скорость убыли массы максимальна при  $395\text{--}405^{\circ}\text{C}$ . Если тот же процесс вести в среде воздуха, то скорость оксидеструкции ССГ вновь возрастает и достигает максимума при  $710^{\circ}\text{C}$ ; при  $770\text{--}800^{\circ}\text{C}$  происходит полное сгорание ССГ и твердых продуктов его термодеструкции. Полагают [22], что при быстром нагревании бисульфата графита до относительно высоких температур в межслоевых пространствах развивается значительное давление за счет разложения  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до газообразных продуктов. В результате полиареновые слои отрываются и удаляются друг от друга - реализуется процесс вспучивания. Частицы расщепляются на тонкие пачки, состоящие из небольших пакетов со складчатой структурой с большим числом разнообразных дефектов. По другой модели [21] эффект вспучивания при нагревании связан с электростатическим отталкиванием одноименно заряженных полиареновых сеток при перемещении аниона в условиях высокотемпературной обработки на наружную сторону графитовых плоскостей. Процесс ведет к последовательному отторжению последних от кристаллического слоистого пакета. Подтверждением этого является различие в диффузионной подвижности низкомолекулярного интеркаланта и сетки графитового слоя, состоящей, по данным работы [3], примерно из 1000 гексагонов. Приближенный расчет [21] кулоновского отталкивания для ССГ при межслоевом расстоянии 0,95 нм дает величину  $0,225 \cdot 10^{-4}$  дин для двух единичных зарядов, что на 4 порядка превышает давление, возникающее при испарении интеркаланта ( $720^{\circ}\text{C}$ ,  $0,42 \cdot 10^{-8}$  дин) даже при условии рассмотрения замкнутой модели. В отличие от внешних внутренние слои претерпевают двустороннее сжатие вдоль кристаллографической оси  $c$ , содействующее выбросу интеркаланта и формированию неинтеркалированных слоев графита. В то же время указанная модель не объясняет источник протона, необходимого для нейтрализации отрицательного заряда деинтеркалируемого аниона  $\text{HSO}_4^-$

## 2.2. Окись графита

Окись графита - слоистое соединение графита с ковалентносвязанным кислородом. Углеродные атомы в этом веществе находятся полностью или частично в  $sp^3$  - гидридном состоянии;  $\pi$ -сопряжение нарушено и, как следствие, нарушен или полностью отсутствует ароматический характер углеродных слоев [3]. Окись графита - твердое соединение нестехиометрического состава  $\text{C}_n^+(\text{OH}^-)_y(\text{H}_2\text{O})_z$  с массовым отношением  $\text{C}/\text{O}$  от 2,5 до 4,0. В отличие от исходного графита или кислотных слоистых соединений (бисульфатов, нитратов и др.) описываемое соединение - диэлектрик с удельным сопротивлением  $10^3 \dots 10^7$  Ом·см, которое экспоненциально растет с уменьшением отношения  $\text{C}/\text{O}$  [7]. Элементный состав графитовой окиси, свойства, цвет (от черного до белого), термическое поведение и выход на углерод графита зависят от природы субстрата и окислителя, времени, температуры и условий выделения из реакционной среды. Окись графита обычно получают методами Броди (окисление графита и других углеграфитовых материалов со слоистой

структурой в системе  $\text{HNO}_3\text{--KClO}_3$ , время до 600 ч, температура  $60^{\circ}\text{C}$ ), Штайденмайера (система  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--KClO}_3$ , 340 ч.,  $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ), Хаммерса-Сффемана (система  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--NaNO}_3\text{--KMnO}_4$ , 2 ч.,  $\leq 20^{\circ}\text{C}$ ) [3,12]. Процессы длительны; многостадийны, окись мелкодисперсна, кальматрирует фильтры и образует стабильные суспензии (центрифугирование мало эффективно); повышение температуры ускоряет реакцию, однако при этом она самоускоряется вплоть до взрыва. Помимо условий окисления выход окиси графита зависит от природы углеграфита и для макрокристаллических субстратов достигает 96 %. При использовании в качестве исходного высокодефектного графита выход составляет 20...60 % вследствие побочных реакций образования окислов углерода, водорастворимых оксиоксополикарбоновых кислот, в том числе бензолгексакарбонной [12].

Окись графита термически нестабильна; нагревание в инертной атмосфере (аргон, азот) или на воздухе в области температур  $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$  сопровождается свечением, вспышками, потрескиванием, иногда взрывами. Основные продукты термической деструкции - оксид и диоксид углерода, вода и сажеподобное твердое вещество с низкой (до  $0,001$  г/см<sup>3</sup>) насыпной массой [23]. Поведение окиси графита при нагревании зависит от скорости подъема температуры: выше 6 град/мин разложение имеет взрывной характер; при скоростях до 1 град/мин протекает без взрыва и с увеличением кажущегося объема. Последнее является общим свойством соединений внедрения графита.

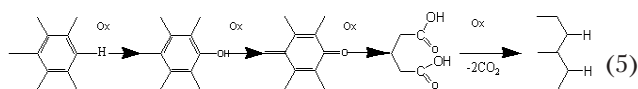
ССГ с кислородом - окислитель, по силе сравнимый с  $\text{H}_2\text{O}_2$  и диоксидом свинца; окисляет ароматические и алифатические амины, окрашивает растворы тиоцианатов, окисляет ионы  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{J}^-$ . Окись графита всегда содержит воду [3,5], которая полностью не удаляется даже при длительной (до 2000 ч) вакуумной сушке над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Полагают [3,5,12,18,23], что поглощение молекул воды происходит за счет ее внедрения в межслоевые пространства, где она выполняет функцию сольватилигандов по отношению к интеркаланту или углеродному макроиону. Процесс сопровождается набуханием образца и возрастанием межслоевого расстояния от 0,63 нм (окись с остаточной влажностью ~ 8 %) до 1,16 нм (продукт с влажностью 95 %). Графитовая окись также набухает в других полярных средах. (кислотах, спиртах, кетонах, аминах) с высокой диэлектрической проницаемостью, последовательно образует разные по составу аддукты и гели - отдельные углеродные слои с кислородными функциональными группами, диспергированные в жидкости [5,12,13]. Процесс обратим; гель окиси графита может быть высушен на подложке (стекле, целлюлозе и ее эфирах, вермикулите и других) с образованием сплошных однородных пленок. Полученные таким образом мембраны обладают катионообменными свойствами, пригодны для создания ион-селективных электродов и опреснения воды методом обратного осмоса [24].

Структура окиси графита изучена мало. Полагают [3,12,20], что углеродные слои сохраняют характерную для графита и ССГ плоскую структуру. По другим данным [12] полиареновые фрагменты образуют складчатую структуру за счет орто-мета-эфирного связывания  $sp^3$ -гибридных углеродных атомов. Расстояние связи

C-C внутри слоя равно 0,144 нм, тогда как в графите не выше 0,141 нм. Поскольку в алканах и циклоалканах длина C-C связи 0,153 нм, то это значение для графитовой окиси свидетельствует о существенных искажениях углеродного слоя и о наличии разнообразных конформаций. Изучение строения окиси осложнено тем, что обычные методы структурных исследований применительно к данному веществу оказываются малоинформативными. Кислород в окиси графита находится в гидроксильных, кетонных, эпоксидных, эфирных, пероксидных, карбоксильных группах [3,5,20]. Последние образованы периферийными C-атомами; другие кислородные группы расположены между углеродными слоями (состав группы определен методами аналитической химии O-содержащих функций - метилированием диазометаном в диоксане или в системе  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{HCl}$ , ацелированием в уксусном ангидриде, нейтрализацией гидроксидами натрия или калия в этаноле). Данные легли в основу структурной модели окиси, соответствующей эмпирической формуле  $\text{C}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$ , предполагающей наличие гидроксильных групп у третичных C-атомов и кето-енольной таутомерии. В пользу этого свидетельствует отсутствие H-D-обмена в системе "окись графита -  $\text{D}_2\text{O}$ ", однако двойные C=C связи не идентифицированы. Последующие исследования показали приблизительность этой модели и ее неадекватность ряду экспериментальных данных, однако ею, а также близкими ей моделями пользуются до настоящего времени.

Механизм образования окиси графита исследован явно недостаточно. Имеющиеся данные позволяют сформулировать лишь некоторые качественные выводы о маршрутах реакций. Полагают [3,12], что образованию окиси графита всегда предшествует стадия образования ССГ с анионами кислот  $\text{A}^-$  (солей графита) в брутто-реакции (1). Обязательные условия синтеза окиси - наличие окислителей в обеих стадиях реакции (1) и присутствие в системе ВОДЫ, необходимой для образования кислородных, прежде всего гидроксильных, групп за счет реакций гидролиза солей графита. Оптимальная концентрация воды в системе составляет  $[\text{H}_2\text{O}] = 25 \pm 5\%$ . При  $[\text{H}_2\text{O}] < 20\%$  резко замедляется стадия 2 реакции (1), выход окиси падает. При  $[\text{H}_2\text{O}] > 30\%$  ингибируется внедрение частиц  $\text{A}^-$ , НА на первой стадии и соль графита практически не образуется. Установлено [25], что на стадии 2 работают только кислородсодержащие окислители, такие как  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{O}_3$ . При этом определяющую роль играет не окислительный потенциал системы, а способность окислителя генерировать в ходе реакции "активный" кислород. Понятие "активного" кислорода не конкретно. Можно предположить, что это высокорекреационные частицы, являющиеся донорами кислородных атомов в реакциях образования функциональных групп. Так, окислительная обработка бисульфата графита  $\text{C}_{24}\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$  растворами  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NaClO}$ ,  $\text{OSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к окиси графита не ведет, тогда как в присутствии  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  или диоксида хлора реакция протекает относительно быстро ( $\leq 15$  ч) и почти количественно (выход до 96 %). Аналогичный эффект установлен для нитрата графита  $\text{C}_{24}\text{NO}_3^+ \cdot 2,5\text{HNO}_3$  при его окислении смесью кислорода и озона [25]. Под "активным" кислородом можно понимать и радикальные

интермедиаты. С их участием окисление и деструкция C-C связей полиареновых слоев будет развиваться по дополнительному радикально-цепному механизму и приводить к разнообразным функциональным группам в окиси графита, например, а также CO,  $\text{CO}_2$  за счет оксидеструкции и выгорания аморфного углерода.



Окись графита получают и в условиях анодного окисления [13]. Первые сообщения связаны с попытками электрохимического синтеза продукта, аналогичного по свойствам химической окиси и пригодной в качестве деполяризатора в химических источниках тока. Процесс протекает на монокристаллических электродах из пирографита или пресс-композитах в электролитах - растворах  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$ ,  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{MClO}_3$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ),  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KClO}_3-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{KClO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . Окись графита накапливается на дне электролизера совместно со шламом - продуктом электрохимического износа анода вследствие коррозии. Выход окиси на уровне 5...10 %, но при переходе на пастовые электроды, судя по данным [12], может быть повышен до 20...60 %. Механизм анодного окисления графита до ССГ практически не изучен; имеющая модель качественно описывается брутто-реакцией (1).

### 2.3. ССГ с галогенидами металлов

ССГ с галогенидами металлов - наиболее многочисленный класс слоистых соединений. В графит способны внедряться хлориды меди, железа, марганца, алюминия, индия, галлия, урана, вольфрама, молибдена и др., а также другие галогениды, в частности многочисленные фториды. Наиболее детально изучены ССГ с  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  [5,6], хотя приемы синтеза и исследования ССГ этого класса однотипны.

ССГ с  $\text{FeCl}_3$  синтезируют нагреванием графита с безводной солью при  $300^\circ\text{C}$  в течение 12...24 ч. Изменением соотношения реагентов можно получить соединения различных стадий, в которых содержание  $\text{FeCl}_3$  составляет (% мольн.): 13,8 (стадия I), 7,2 (II), 3,8 (III); максимальное количество  $\text{FeCl}_3$  в ССГ достигает 55,5 % мас. [5]. Толщина заполненного слоя 0,94...0,95 нм.

Соединения включения  $\text{AlCl}_3$  в графит получают сходным приемом, но только в присутствии элементарного хлора. В зависимости от температуры реакции образуются соединения стадий I, II или IV. ССГ первой стадии стабильно до  $280^\circ\text{C}$  (вещество темно-голубого цвета) и отвечает формуле  $\text{C}_{9-10}\text{AlCl}_3$ ; соединения стадии II образуются в интервале  $280...370^\circ\text{C}$  (состав  $\text{C}_{18}\text{AlCl}_3$ ), ССГ стадии IV содержит 18...26 %  $\text{AlCl}_3$  и образуется в интервале  $370...470^\circ\text{C}$ . Периоды идентичности для ССГ стадий I, II и IV составляют (нм): 0,952, 1,28, 1,965. Другие ССГ подробно описаны в работах [3,5].

Особое ССГ образуется с фторидами ксенона в реакции с  $\text{XeF}_6$  [26]. Соединение состава  $\text{C}_{19,1\pm 0,2}\text{XeF}_6$  стабильно до  $400^\circ\text{C}$  и полностью разлагается выше  $550^\circ\text{C}$  с образованием  $(\text{CF}_4)_n$  (24 %);  $(\text{C}_2\text{F}_6)_n$  (12 %) и  $\text{Xe}$  (64 %). Последний выделяется не весь, и жестко фиксируется в “остаточном” графите. Кроме того выделяются полифторуглероды в мягких условиях, в отличие от жесткого фторирования графита в прямом синтезе.

Как и ССГ с кислотами и кислородом соединения “графит- $\text{M}_x\text{Gal}_y$ ” при нагревании вспучиваются с образованием пенографита, причем, как установлено в работе [21], способность вспучивания ССГ с разными галогенидами не связана с их летучестью и температурой кипения. Энергия  $d-\pi$  связывания для этого класса ССГ не столь существенна, поскольку прочность координации с лигандом для переходных металлов, например,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Co}$ , близка ввиду близости энергий  $3d-$ ,  $4s-$  и  $4p$ -орбиталей, способных принимать участие в образовании связи металл - лиганд. В то же время способность вспучиваться в том же ряду ( $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ) меняется на порядок.

#### 2.4. Соединения графита с галогенами

При обработке графита парами брома легко образуется соединение  $\text{C}_8\text{Br}$ . В то же время пары  $\text{Cl}_2$  и  $\text{I}_2$  практически не встраиваются в графит, но при  $78^\circ\text{C}$  можно получить нестабильное соединение  $\text{C}_8\text{Cl}$ , разлагающееся при температурах  $10...20^\circ\text{C}$  [5]. На примере ССГ с галогенами хорошо изучено явление повышения реакционной способности так называемых “остаточных” графитов - продукта после одного цикла “интеркаляции - деинтеркаляции”. Например, образование  $\text{C}_8\text{Br}$  и его разрушение ведет к графиту, который уже легко образует ССГ с хлором и йодом при комнатной температуре. Это явление наблюдается практически для всех ССГ, однако количественно (на кинетическом и структурном уровнях) изучено слабо.

Особое слоистое соединение из этой группы - фторид графита  $\text{C}_n\text{F}_n$ . По ряду свойств он  $\text{C}_6\text{F}_6$  является аналогом окиси графита, входит в малочисленную группу ковалентных ССГ и разительно отличается от всех прочих акцепторных соединений [3,5,7]. Фторид графита - бесцветное вещество ( $J_c = 0,817$  нм), диэлектрик с сопротивлением  $10^{13}...10^{15}$  Ом·см, при нагревании до  $500^\circ\text{C}$  разлагается с образованием  $\text{CF}_4$ , и других газов. Получают в системе “графит- $\text{HF}-\text{F}_2$ ” при температурах до  $100^\circ\text{C}$  и прямым фторированием при  $480...600^\circ\text{C}$

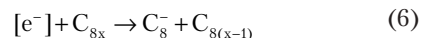
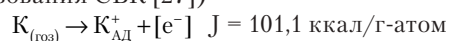
### 3. Донорные слоистые соединения

#### 3.1. ССГ со щелочными металлами

ССГ со щелочными металлами образуются при обработке графита парами или расплавами  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  [9]. Варьируя технические приемы синтеза (прессование, вакуумная обработка, отжиг, использование монокристаллов графита) и условия реакций, удалось получить ССГ всех стадий со всеми щелочными металлами [5]. Толщина заполненного слоя для всех

стадий одинакова, но зависит от природы металла и изменяется от  $0,45$  нм ( $\text{Li}$ ) до  $0,594$  нм ( $\text{Cs}$ ). Полагают, что все эти ССГ построены одинаково за счет ионной связи катиона  $\text{M}^+$  и макроаниона  $\text{C}_n^-$ , которым становится полиареновая графитовая сетка за счет переноса электрона с внешней орбита

ли металла в  $\pi$ -зону графита. В пользу модели свидетельствует возрастание электропроводности при переходе графит  $\rightarrow$  ССГ и даже появление сверхпроводящих свойств. Кроме того, межслоевое заполненное расстояние ( $J_c$ ) равно удвоенной сумме радиусов  $\text{M}^+$  и ван-дер-ваальсовой толщины углеродного слоя. Механизм синтеза ССГ передают схемой (на примере образования СВК [27])



$$\times (\Delta H = E_{\text{решетки}} + J = -126 \text{ ккал/г-ат.К})$$

Химические свойства ССГ со щелочными металлами сочетают свойства металла и графита: при действии воды выделяется водород, при действии газообразных галогенов образуются ССГ с галогенидами, ССГ с  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  способны поглощать  $\text{H}_2$  и  $\text{D}_2$  образуя соединения состава  $\text{C}_8\text{MH}_x$  и  $\text{C}_n\text{MD}_x$ , где  $X = 0,05...0,67$ . При действии  $\text{O}_2$  или  $\text{CO}_2$  на соединение  $\text{C}_8\text{K}$  образуются отдельные фазы графита  $\text{K}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

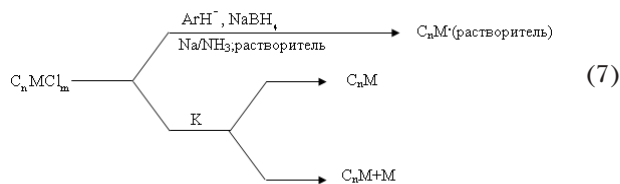
При действии на графит растворов щелочных металлов в жидком аммиаке происходит совместное внедрение  $\text{NH}_3$  и  $\text{M}$  с образованием аммиакатов  $\text{C}_n\text{M} \cdot 2\text{NH}_3$ , где  $n=12...28$ , а  $\text{NH}_3$  – сольватилиганд; межслоевое расстояние возрастает до  $0,66$  нм [5]. Подобные реакции идут во многих азотсодержащих средах и тетрагидрофуране с добавками нафталина - переносчика электрона от металла к графиту. Во всех случаях органические соединения играют роль сольватилигандов. В общем случае этот прием используют для внедрения в графит сложных и структурно-объемных органических соединений, вплоть до антибиотиков при создании новых лекарственных препаратов пролонгированного действия.

#### 3.2. ССГ со щелочноземельными металлами

Кальций, стронций и барий при высоких температурах образуют в реакции с графитом карбиды. В присутствии аммиака удается синтезировать ССГ общей формулы  $\text{C}_{26-30}\text{M} \cdot 4\text{NH}_3$ . По данным рентгеноструктурного анализа эта ССГ - соединения второй стадии; периоды идентичности  $J_c$  для  $\text{C}_{26,5}\text{Ca}(\text{NH}_3)_{4,1}$ ,  $\text{C}_{29,5}\text{Sr}(\text{NH}_3)_{3,4}$  и  $\text{C}_{28,3}\text{Ba}(\text{NH}_3)_{3,9}$  составляют  $0,985$ ,  $0,987$  и  $0,979$  нм соответственно [5].

#### 3.3. ССГ с переходными металлами

Соединения графита с нольвалентными переходными металлами получают восстановлением ССГ с соответствующими галогенидами, что передается следующей схемой [4] (графит обозначен как  $\text{C}_n$ ).



Здесь  $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Cr}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Pd}, \text{Pt}$ .

Восстановление может приводить к ССГ, содержащим или не содержащим растворитель. Для ССГ этого класса предполагают сэндвичевую структуру, в которой палиареновые фрагменты играют роль полидендантного лиганда. Основной интерес к этому классу ССГ обусловлен их высокой и часто селективной каталитической активностью в разнообразных реакциях; для них введено специальное название "графилит" [28]. Рассматривают несколько путей каталитического действия таких соединений.

1. Катализ на поверхности углеродного монослоя. Роль интеркалантов заключается в создании заряда на С и регулировании этого заряда.

2. Катализ в межслоевом пространстве. Направление и селективность процесса определяется пространственными затруднениями, создаваемыми углеродными слоями, а также природой интеркаланта.

3. Реакции на каталитических центрах - атомах внедрившихся веществ, расположенных по краям кристаллитов. Тип и селективность реакций определяется только природой интеркаланта.

Помимо каталитических свойств эти соединения обладают и другими уникальными характеристиками. Например, в продукте восстановления ССГ с  $\text{FeCl}_3$  в системе  $\text{NaNH}_3$  между полиареновыми слоями образуются атомные монослои железа (величина  $J_c$  снижается с 0,942 до 0,56 нм). Последние обладают способностью спонтанно намагничиваться - при  $20^\circ\text{C}$  и содержании железа 8 ... 16 %. Магнитная восприимчивость составляет 3,0 ... 11,0 мТл·см<sup>3</sup>/г. ССГ с нольвалентными металлами также изучают в связи с проблемами ферромагнетизма и сверхпроводимости.

#### Литература

1. Островский, В.С. Искусственный графит / В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков, К.И. Сысков. - М.: Металлургия, 1986. - 272 с.
2. Шулепов, С.В. Физика углеграфитовых материалов. / С.В. Шулепов. - М.: Металлургия, 1972. - 256 с.
3. Убеллоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Убеллоде, Ф.А. Льюис. - М.: Мир, 1965. - 265 с.
4. Вольгин, М.Е. Вопросы механизма каталитического действия слоистых соединений графита / М.Е. Вольгин, Ю.Н. Новиков // Механизм катализа. Ч.2. Методы исследования каталитических реакций. - Новосибирск; Наука, 1984. - С.100-112.
5. Гойхман, А.Ш. Высокомолекулярные соединения включения / А.Ш. Гойхман, В.П. Соломко. - Киев: Наукова думка, 1982. - 192 с.
6. Новиков, Ю.Н. Синтез и исследование слоистых соединений графита с переходными металлами и их солями: автореф. дис. ... канд. хим. наук. - М., 1971. - 19 с.
7. Ebert, L.B. Intercalation compounds of graphite / L.B. Ebert // Ann.Rev.Mater.Sci. - 1976. - Vol. 6. - P.181-211.
8. Rudorff, W. Graphite intercalation compounds / W. Rudorff // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. - 1959. - Vol. 1. - P. 223-266.
9. Новиков, Ю.Н. Слоистые соединения графита со щелочными металлами / Ю.Н. Новиков, М.Е. Вольпин // Успехи химии. - 1971. - Т.40, вып. 9. - С. 1568-1592.
10. Zabel, H. Intercalated graphite / H. Zabel, Chow P.C. // Comments Condensed Matter. Phys. - 1986. - Vol. 12, № 5. - P.225-251.
11. Bartlett, N. Graphite chemistry // Intercalation chemistry. - New York: Academic Press, 1982. - P.19-53.
12. Шапранов, В.В. Анодное окисление углей и графита / В.В. Шапранов, А.П. Ярошенко // Химия и физика угля: сб. науч. тр. - Киев: Наук.думка, 1990. - С.91-119.
13. Тарасович, М.Р. Электрохимия углеродных материалов / М.Р. Тарасевич. - М. Наука, 1984. 253 с.
14. Forsman, W.C. Chemistry of graphite intercalation by nitric acid / W.C. Forsman, F.L.Vogel, D.E.Carl, J. Hoffman // Carbon. - 1978. - Vol.16, №4. - P. 269-271.
15. Metrot, A. Charge transfer reactions during oxidation of graphite in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / A. Metrot, J.E.Fisher // Synth. Met. - 1981. - Vol. 3, №3-4 - P.201-207.
16. Daioh H. Влияние окислителей на параметр решетки( $S_0$ ) интеркалированного соединения графита с серной кислотой / Daioh H., Takemoto A., Mizutani Y. // Bull. Inst. Atom Energy Kyoto Univ.(Japan). - 1983. - 33. - P.38.
17. Fujii, R. Studies on graphite bisulfate lamellar compounds / R/Fujii // Technocrat(Japan). - 1978. - Vol. 11, № 5. - P.102-106.
18. Beck, F. The role of solvated acid in the electrochemical behaviour of graphite intercalation compounds / F. Beck, H. Krohn // Synth. Met. - 1986. - Vol. 14, № 1-2. - P.137-149.
19. Шапранов, В.В. Получение вермикулярного графита / В.В.Шапранов, А.П.Ярошенко, В.А.Кучеренко, В.А.Шабловский // Химия твердого топлива. - 1987. - Т.8, №1. - С.126-130.
20. Olsen, L.C. Expanded pyrolytic graphite: structural and transport properties / L.C. Olsen, S.E. Seeman, H.W. Scott // Carbon. - 1970. - Vol. 8, № 1. - P. 85 - 93.
21. Кочкарян, Р.О. Механизм термодеструкции слоистых соединений графита / Р.О.Кочкарян, А.Н.Заритовский, А.В.Бондаренко, Я.В.Демко, Л.Р.Стадник // Журн. общей химии. - 1988. - Т.58, вып. 3. - С.512-517.

22. Скоропанов, А.С. Термический анализ продукта электрохимического окисления графита в концентрированной серной кислоте / А.С.Скоропанов, С.А.Альдер, Т.А.Кицина, А.А.Вечер, Л.С.Малей, Л.Д.Малей, А.С.Фиалков // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т.59, № 5. – С.1026-1030.
23. Boer, L.H. Graphitic oxide. III. The thermal decomposition of graphitic oxide / L.H. Boer, A.B.C. Doorn // Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen – 1958. – Ser. B 61, №1. – P.17-21.
24. Flowers, L.C. Reversible osmosis experiments with graphitic oxide membranes / L.C. Flowers, D.E.Sestrich, D. Berg // Appl. Polym. Symp. – 1970. - №13. – P.85-104.
25. Boechm, H.-P. Untersuchungen am graphitoxid.V.Über der bildungsmechanismus des graphitoxids / H.-P. Boechm, M. Eckel, W. Scholz // Z. anorg. allgem. chem. – 1967. –Vol. 355, № 5-6. – S.236-242.
26. Selig, H. Intercalate of xenon hexafluoride in graphite: a potential mild fluorinating agent of aromatic compounds / H. Selig, M. Rabinovits, I. Arqanat // J. Am. Chem. Soc. – 1976. – Vol.98, № 6. – P.1601-1602.
27. McDonnel, F.R.M. Some physical properties associated with “aromatic” electron. Part III. The pseudo-metallic properties of potassium-graphite and graphite-bromine / F.R.M. McDonnel, R.C. Pink, A.R. Ubbelohde // J. Chem. Soc. – 1951. - №1. – P.151-197.
28. Setton, R. The graphite intercalation compounds : their uses in industry and chemistry // Synth. Met. – 1988. – Vol. 23, № 1-4. – P.467-473.
29. Active materials for batteries Okamura Karuo, Koyama satoshi, Maeda Tadayuki, Kamihigoshi Tutomu (Daikin Koguoла). – Заявл. 19.10.85 №793465, опубли. 4.08.87.

### **Abstract**

*In this paper various variants of synthesis of lamellar graphite compounds have been considered. The ways of synthesis of lamellar graphite compounds with intercalants, which have anion structure, when anions of inorganic compounds implemented into interplanar space of graphite have been shown. Decomposition of these compounds when the temperature is increasing has been considered. Conditions of synthesis of lamellar graphite compounds when positive ions of metals, donor-acceptor and other classes of inorganic compounds implemented in interplanar space of graphite have been considered also. Synthesized lamellar graphite compounds can be applied in casting production and metal forming. When warming of casting heads acceptor graphite compounds are the most prospective. When preparing of molding sand lamellar graphite compound with halides are the most prospective. The using of lamellar graphite compounds will reduce the consumption of metal when casting of large blank because of decreasing the consumption of metal for casting heads*

**Keywords:** lamellar graphite compounds, intercalation, acceptor graphite compounds, donor lamellar compounds