

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° . 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° 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

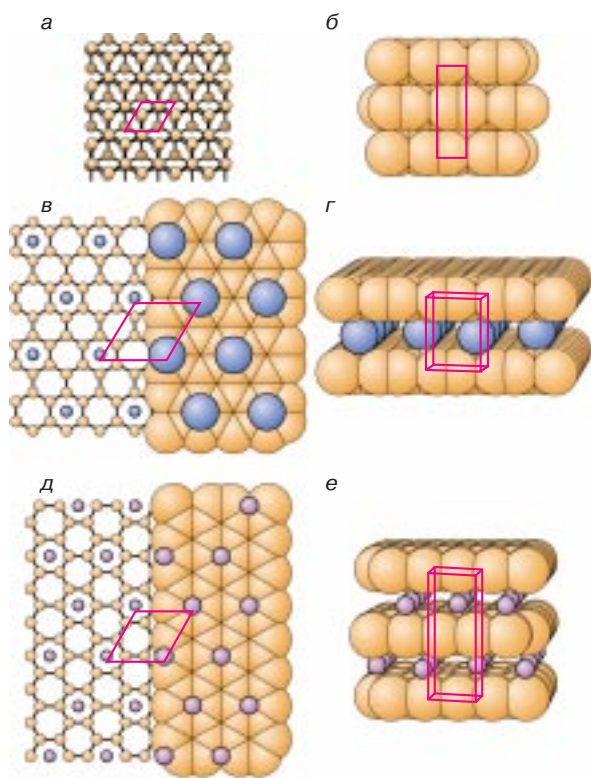


Рис. 1. Структура графита (а, б) и его соединений с калием (в, г) и литием (д, е).

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 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 K (360) \rightarrow Rb (486) \rightarrow 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 Rb и 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.

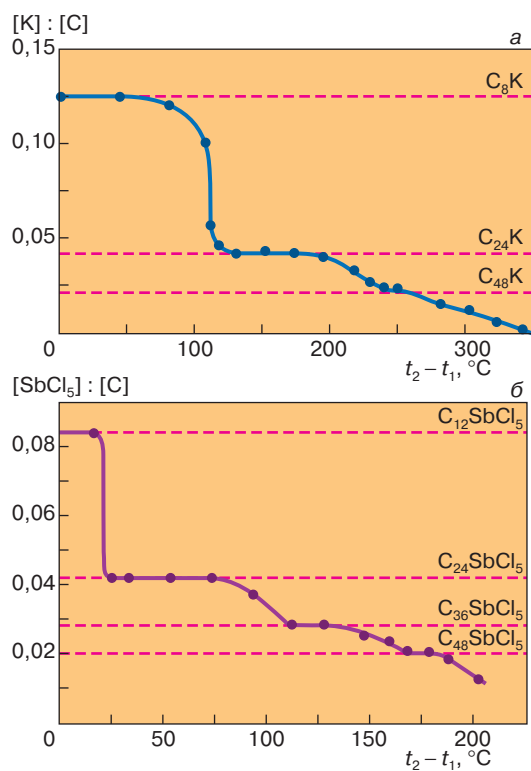


Рис. 2. Изменение состава соединений графита с калием (а) и пентахлоридом сурьмы (б) в зависимости от условий синтеза.

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 (M) слои графита раздвигаются (от $l = 3,35 \text{ \AA}$ в графите до $l = 5,40 \text{ \AA}$ (K), $5,65 \text{ \AA}$ (Rb) и $5,95 \text{ \AA}$ (Cs)) и смещаются таким образом, что становятся точно друг под другом (чередование АМАМА...). Такое смещение требует всего около 8 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 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 макроанионом. 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 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 – MC_{24} , для III ступени – MC_{36} , для IV ступени – 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 \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.

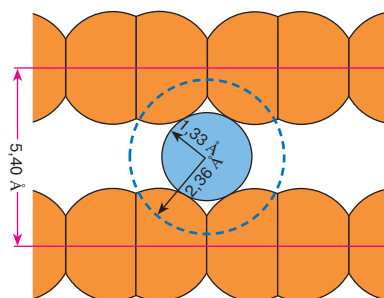


Рис. 3. Сечение структуры графита, перпендикулярное плоскости слоя вдоль длинной диагонали ромба (рис. 1, в), показывающее, что калий внедряется в межслоевое пространство графита в виде иона (ионный радиус $R_i = 1,33 \text{ \AA}$), а не атома ($R_g = 2,36 \text{ \AA}$)

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 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 LiC_6 до 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 (NaC_{48} — 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 LiC_2 , NaC_2 , MC_{4-6} , где $M = \text{K, Rb, Cs}$). При этом наблюдается явление “гнездования” гостевых ионов с некоторым перекрытием их сфер, очерченных ионными радиусами.

Соединения с другими металлами. Непосредственно щелочноземельные металлы (Ca, Sr, Ba) и лантаниды (Sm, Eu, Yb) образуют соединения 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 ($\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo}$) 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 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 π -комплексов.

Тройные соединения. Соединение 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 KC_8H_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°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 KC_{24} для 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, 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 MC_{24} ($M = \text{K, Rb, Cs}$) и LiC_{12} , образуя соединения первой ступени. Бензол не взаимодействует с 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°C этилен обратимо внедряется в CsC_{24} , однако уже при 0°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° , 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^{11} 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

¹ Низкотемпературную модификацию мы выделяем курсивом.

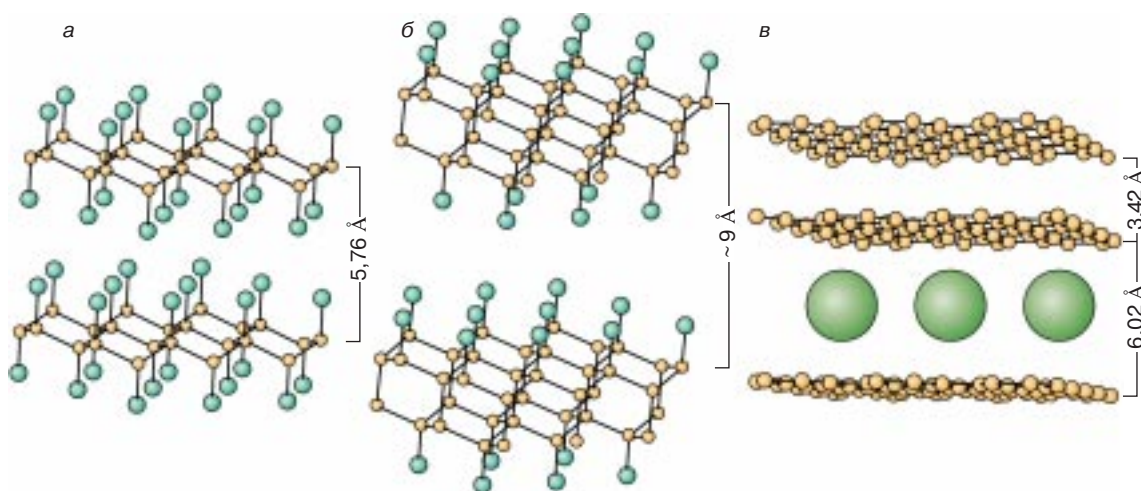
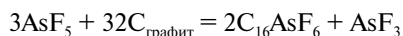


Рис. 4. Вид сбоку на структуры некоторых фторидов графита: высокотемпературные фториды CF (а), C₂F (б) и низкотемпературная форма C₆F (в)

графита с фторирующими агентами, такими, как XeF₂ в HF, ClF₃ и др.

Соединения с галогенидами металлов. Гексафториды некоторых переходных элементов, обладающие высоким сродством к электрону (PtF₆, IrF₆, OsF₆), образуют с графитом соединения включения I ступени. С AsF₅ образуется аналогичное соединение по реакции

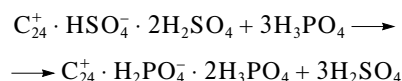


Нужно заметить, что соединения включения графита с дефицитом электронов в графитовом слое (так же как и с их избытком) с одним и тем же гостем в зависимости от условий равновесия могут образовывать соединения разных ступеней. Причем при монотонном изменении условий равновесия состав интеркалата меняется 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 Cl₂) 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 C₂₄⁺ · HSO₄⁻ · 2H₂SO₄, 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 (KClO₃, KMnO₄) 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.

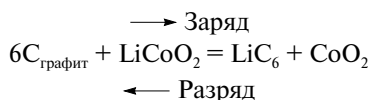
Оксид графита. Оксид графита – широко употребляемый термин для продуктов окисления графита, далеко не полностью соответствует этому. Любая окись графита, даже высушенная над P₂O₅, содержит водород, и состав ее переменный (C₇O₄H₂–C₈O₄H₃). В высушенной над P₂O₅ окиси графита межплоскостные расстояния порядка 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 окись графита способна сорбировать другие полярные жидкости. На этом основано приготовление мембран, проницаемых для воды и непроницаемых для неполярных веществ (например, благородных газов, азота). При внедрении в окись 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-

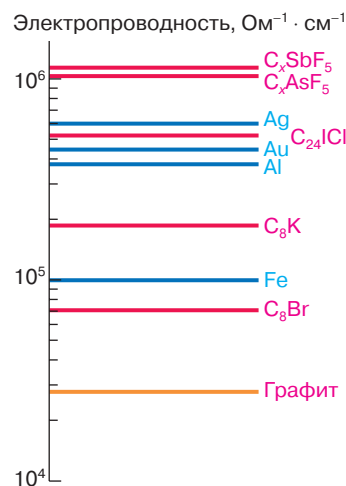


Рис. 5. Электропроводность графита и некоторых его соединений включения в сравнении с наиболее широко известными металлическими проводниками. Электропроводность металлической меди чуть ниже электропроводности серебра и на графике не показана

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.