

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

ЖУРНАЛ  
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

7

---

МОСКВА · 1985

УДК 543.42:546.26-162

ЗИАТДИНОВ А. М., ЗЕЛЕНСКИЙ Ю. В., УМИНСКИЙ А. А.,  
ИППОЛИТОВ Е. Г.СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ  
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА

В работе показано существование новой, ранее неизвестной модификации кислородсодержащих соединений графита в форме соединений внедрения (интеркалированных соединений). Обнаружен предел устойчивости таких соединений, определяемый максимально возможной степенью окисления углеродной сетки графита без ее искажения. Установлено, что окисление графита выше указанного предела приводит к резкому изменению физико-химических свойств соединений.

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) образуют большой класс квазидвухмерных синтетических металлов. ИСГ акцепторного типа проявляют тенденцию к увеличению удельной электропроводности по мере роста окислительной способности интеркалата [1] и в настоящее время наибольшая удельная электропроводность ( $10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре) у ИСГ пентафторидов сурьмы и мышьяка [2, 3]. Однако все попытки дальнейшего увеличения электропроводности ИСГ путем синтеза соединений с окислителями, более сильными, чем  $\text{AsF}_5$  и  $\text{SbF}_5$ , окончились безрезультатно [1].

Выяснилось, что сильные акцепторы, в частности такие как  $\text{F}_2$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{PtF}_6$  и т. п., образуют прямые ковалентные связи с углеродной сеткой, локально нарушая зонную структуру графита. При этом графитовая сетка искажается, проводимость в базовой плоскости резко падает. В результате было высказано мнение [4], что графит, возможно, не образует соединений внедрения с сильными акцепторами.

Цель настоящей работы — изучение указанной проблемы на примере анализа изменения строения кислородсодержащих соединений графита, получающихся в процессе его ступенчатого окисления сильным акцептором — кислородом, методами рентгеноэлектронной и ЭПР спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для синтеза кислородсодержащих соединений графита использовался природный графит, предварительно очищенный до состава, отвечающего требованиям к графиту ОСЧ 7-4. Всего было синтезировано 17 образцов. Все окисленные образцы получали действием  $\text{KClO}_3$  на суспензию бисульфата графита  $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- \cdot k\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $k \leq 2$ ) в 80 масс. % серной кислоте по следующей методике. Навеску бисульфата графита 2–3 г обрабатывали в 50 мл 80 масс. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащей 20 масс. %  $\text{HNO}_3$ , концентрации 68 масс. %, в температурном интервале 313–343 К. Количество  $\text{KClO}_3$  для образцов с номерами  $n=1-7$  прибавлялось ступенчато с шагом 0,143 г, для соединений с большими номерами с шагом 1 г, что составляло 2,14 и 15 мэкв активного кислорода на 1 г графита соответственно. Окисленный продукт выделяли из раствора 68 масс. %  $\text{HNO}_3$ , отмывали до полного выделения ионов сульфата из промытых растворов, а избыток нитрат-ионов удаляли в концентрированной  $\text{HCl}$ . Далее продукт отмывали от  $\text{HCl}$  в дистиллированной воде, высуши-

вали на фторопластовой пленке от избытка влаги при 298 К и доводили до постоянной массы в эксикаторе над сухим  $\text{CaCl}_2$ .

Рентгеноэлектронные, ЭПР и рентгеноструктурные исследования окисленных соединений графита проводили при комнатной температуре на спектрометрах ЭС 2401 (с использованием  $\text{MgK}_\alpha$ -излучения), РЭ 1308 ( $\lambda=0,8$  см) и ДРОН-3,0 (с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения) соответственно. Методом ЭПР спектроскопии были измерены все синтезированные образцы. Измерения проводили в тонкостенных кварцевых ампулах с внутренним диаметром 1 мм. На основании данных ЭПР для рентгеноэлектронных и рентгеноструктурных исследований были отобраны десять образцов.

Порошкообразные образцы, использованные для рентгеноэлектронных исследований (до  $n=10$  включительно), насыпали в никелевую чашечку, закрепленную на штоке системы ввода пробы спектрометра. Образцы с большими номерами представляли собой пленки и закреплялись непосредственно на штоке. Остаточное давление в камере энергоанализатора во время измерений не превышало  $5 \cdot 10^{-8}$  Торр.

Были измерены спектры  $1s$ -электронов углерода и кислорода, а также валентной зоны продуктов каждой ступени окисления и исходного графита. При повторных измерениях спектров остовных уровней изменений интенсивностей линий не наблюдалось, что свидетельствует об устойчивости исследуемых образцов при их взаимодействии с мягким рентгеновским излучением. При измерении остовных уровней разрешение по  $4f_{7/2}$  пику золота составляло 1,1 эВ, при измерении валентной полосы разрешение было более низким (1,8 эВ), что диктовалось необходимостью увеличения интенсивности сигнала. Так как, согласно имеющимся литературным данным [5, 6], химический сдвиг  $1s$ -линии углерода, обусловленный перераспределением заряда между  $\pi$ -системой углеродной сетки и слоем интеркалата, незначителен и лежит в пределах воспроизводимости результатов, ( $\approx 0,2$  эВ), калибровку спектров проводили по  $1s$ -пику не связанного с кислородом углерода, за энергию связи которого принималось значение 284,3 эВ [7].

Количественный химический анализ был проведен методом термического разложения в избыточном токе кислорода [8], при котором непосредственно определяется содержание в образцах углерода и водорода, а содержание кислорода — из их разности к 100%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ЭПР окисленных соединений графита состоят из анизотропной одиночной линии, характеризуемой фактором спектроскопического расщепления, незначительно превышающим  $g$ -фактор свободного электрона ( $\Delta g < 0,0018$ ). Кривая  $\Delta g(c_{\text{ок}})$ , где  $c_{\text{ок}}$  — концентрация окислителя, состоит из двух приблизительно линейных участков, отличающихся величиной тангенса угла наклона (рис. 1). Переход между участками линейной зависимости  $\Delta g(c_{\text{ок}})$  происходит в пределах одной ступени изменения концентрации окислителя. Для соединений с индексами  $n \geq 7$   $\Delta g(c_{\text{ок}}) = \text{const}$ . Кривые зависимости 1) отношения пиковых интенсивностей низко- и высокополевых крыльев ( $A/B$ ) и 2) полной ширины на полувысоте (ПШПВ) низкополевой части первой производной от концентрации окислителя также имеют кусочно-непрерывный вид (рис. 1). Переходы между двумя гладкими участками указанных зависимостей, как и в случае функции  $\Delta g(c_{\text{ок}})$ , происходят скачкообразно в пределах одной ступени изменения концентрации окислителя. Области разрывов для всех изученных параметров линии ЭПР совпадают.

До  $n=6$  включительно форма линий ЭПР близка к дайсоновской, причем ее параметры не зависят ни от мощности используемого микроволнового поля (до 30 мВт), ни от амплитуды высокочастотной модуляции ( $A_{\text{мч}} \leq 1/10$  ПШПВ линии поглощения). Линии же ЭПР соединений с  $n \geq 7$  (т. е. пос-

ле скачка) легко насыщаются, а их форма зависит от  $A_{\text{вч}}$  даже при соблюдении условия  $A_{\text{вч}} \leq 1/10$  ПШПВ линии поглощения.

Измерения рентгеновской дифракции позволяют разделить исследованные соединения на три группы (рис. 2). Спектры первой группы образцов (с  $n < 7$ ) идентичны между собой. По сравнению со спектром чистого графита в них наблюдается ряд дополнительных интенсивных рефлексов. Для второй группы соединений (с  $n=7$  и  $n=8$ ) положения интенсивных рефлексов в их спектрах совпадают с положениями рефлексов в спектре чистого графита. Спектры третьей группы образцов ( $n \geq 10$ ) существенно отличаются от спектров предыдущих двух групп. В них в области малых углов наблюдается дополнительный интенсивный рефлекс.

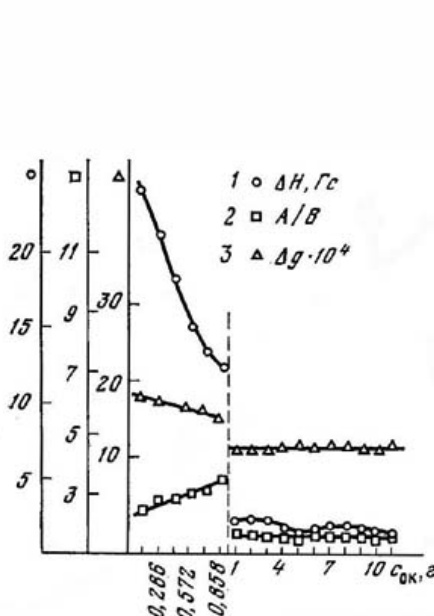


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости параметров ЭПР окисленных соединений графита от концентрации окислителя ( $C_{\text{ок}}$ ). 1, 2, 3 — экспериментальные значения ПШПВ низкополевой части первой производной, отношений пиковых интенсивностей низко- и высокополевых крыльев ( $A/B$ ) и  $g$ -фактора линий ЭПР соответственно

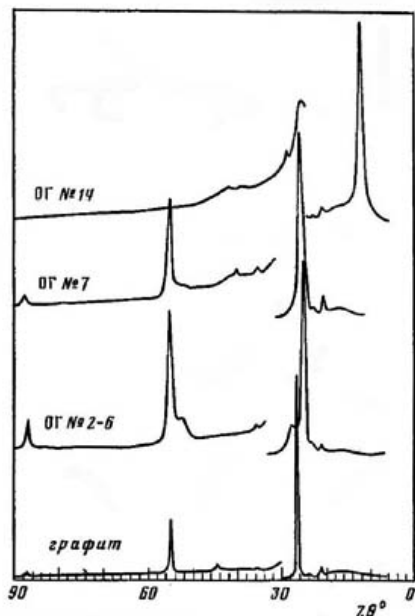


Рис. 2

Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции кислородсодержащих соединений графита и чистого графита. Рефлексы в области  $2\theta^\circ = 21-24$  обусловлены смазкой «рамзай», использованной для закрепления образцов на подложке

Следует также отметить, что в спектрах всех окисленных соединений ПШПВ рефлексов намного больше, чем в спектре чистого графита. Расстояния между соседними плоскостями в чистом графите и в каждой группе окисленных образцов, определенные по спектрам рентгеновской дифракции, составляют 3,35; 3,46; 3,35 и  $\approx 7$  Å соответственно.

В рентгеноэлектронных спектрах  $C1s$ -электронов как исходного графита, использованного в качестве матрицы для получения кислородсодержащих соединений, так и первых шести окисленных образцов наблюдается интенсивный пик (ПШПВ которого равна 1,4 эВ для чистого графита и 1,8 эВ для окисленных образцов) с характерным «хвостом» в области меньших кинетических энергий электронов (рис. 3). В спектрах соединений, полученных при больших концентрациях окислителя ( $n \geq 7$ ), помимо основной линии наблюдается также линия с химическим сдвигом 2,1 эВ, относительная интенсивность которой с увеличением индекса соединения быстро растет (рис. 3). Этот новый пик, исходя из величины его химического сдвига, с учетом литературных данных [6, 9] следует отнести к углероду, связанному одинарной ковалентной связью С—О с кислородом.

Кривая  $N_{C-O}$  (рис. 4) качественно характеризует зависимость изменения количества ковалентно связанного кислорода в образцах (в расчете на один атом углерода) от концентрации окислителя  $c_{ок}$ . Данная зависимость была получена приведением всех спектров  $C1s$ -электронов окисленных образцов к спектру чистого графита с последующим отнесением удвоенной разницы площадей линий окисленных соединений и чистого графита в области энергий от 286,4 до 290,4 эВ к приведенной интегральной площади всей  $C1s$  полосы соответствующего окисленного образца.

В спектрах  $1s$ -электронов кислорода продуктов окисления графита (рис. 3) наблюдается одиночная интенсивная линия с энергией связи

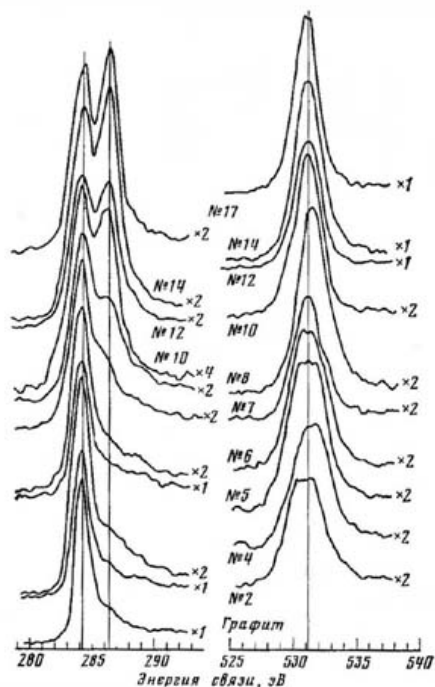


Рис. 3

Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры  $C1s$  (слева) и  $O1s$  (справа) электронов кислородсодержащих соединений графита и исходной графитовой матрицы

Рис. 4. Зависимости:  $N_{C-O}$  — оценочного содержания атомов углерода, ковалентно связанного с кислородом (в расчете на один атом углерода),  $N_O$  — содержания атомов кислорода (в расчете на один атом углерода),  $\Delta E$  — ПШПВ линии  $O1s$ -электронов от концентрации окислителя  $c_{ок}$  (номера  $n$  окисленного образца) по данным рентгеноэлектронной спектроскопии

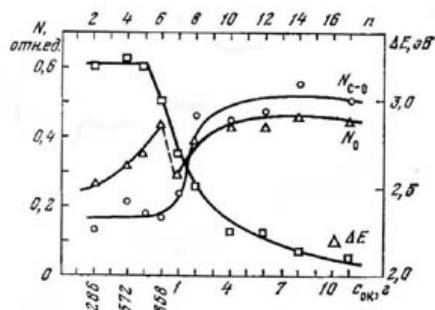


Рис. 4

531,2 эВ. Зависимость ПШПВ этой линии от  $c_{ок}$  (кривая  $\Delta E$ , рис. 4) свидетельствует о наличии неразрешенной структуры, включающей в себя по меньшей мере два пика с меняющейся от образца к образцу относительной интенсивностью [14, с. 55].

Зная интегральные интенсивности линий  $O1s$ - и  $C1s$ -электронов окисленных соединений, по формуле [9]:

$$N_O = \frac{c_o}{c_c} = \frac{I_{c,o} \cdot \sigma_o \cdot E_o^{1/2}}{I_c \cdot \sigma_c \cdot E_c^{1/2}}$$

где  $c_{c,o}$  — атомные концентрации,  $I_{c,o}$  — интегральные интенсивности линий;  $\sigma_{c,o}$  — их сечения фотоионизации и  $E_{c,o}$  — кинетические энергии фотоэлектронов, можно оценить изменение относительного содержания ( $N_O$ ) в образцах кислорода. Результаты такого рода оценочных расчетов иллюстрирует кривая  $N_O$  (рис. 4). Как видим, зависимость имеет ярко выраженную особенность — резкий минимум для образца с  $n=7$ .

В силу того, что сечение фотоионизации электронов  $\pi$ -системы на порядок ниже сечения фотоионизации электронов  $\sigma$ -связывающих орбиталей  $sp^2$ -гибридизованного углерода [10] основной вклад в спектр валентной полосы чистого графита вносят последние.

Форма рентгеноэлектронных спектров валентной полосы первых шести образцов (слабоокисленных соединений) и образцов с  $n=7$  и  $n=8$  в области энергий связи до 15 эВ практически совпадает с формой спектра чис-



того графита. В спектрах образцов с  $n \geq 10$  (предельно окисленных соединений) в районе 6 эВ проявляется явно выраженный перегиб, приведший к изменению формы спектров.

Изложенные результаты исследования кислородсодержащих соединений графита свидетельствуют о нетривиальном характере процесса его окисления. Наблюдаемая дайсоновская форма линий ЭПР, не насыщающаяся вплоть до мощностей микроволнового поля порядка 30 мВт, первых шести образцов и характеризующие эти линии значения  $g$ -фактора типичны для интеркалированных соединений графита акцепторного типа [11, 12]. С другой стороны, линии ЭПР образцов с  $n \geq 7$  существенно «неметаллические» и характерны для  $p$ - $\pi$ -электронных радикалов [13], причем сильная зависимость формы линий ЭПР этих соединений от  $A_{\text{вч}}$  указывает на наличие неоднородного уширения. Следовательно, данные ЭПР свидетельствуют о различной природе носителей парамагнетизма в соединениях с  $n < 7$  и  $n \geq 7$ , в частности, указывают на происходящее при переходе между образцами с  $n=6$  и  $n=7$  резкое уменьшение проводимости изученных соединений.

Из рентгеноструктурных данных (рис. 2) следует, что наблюдаемые изменения диэлектрических и магнитных свойств окисленных соединений при увеличении концентрации окислителя связаны с изменением их строения. Причины такой перестройки можно уяснить из анализа рентгеноэлектронных спектров соединений.

Вопреки общепринятому мнению, в продуктах окисления графита при слабых концентрациях окислителя кислород при внедрении не образует ковалентных связей с углеродной сеткой. Действительно, в рентгеноэлектронных спектрах  $C1s$ -электронов образцов с индексом меньше семи отсутствуют линии, отвечающие связям кислорода с углеродом, на что указывает сохранение значения параметра  $N_{C-O}$  в области до  $n=6$  (кривая  $N_{C-O}$ , рис. 4), несмотря на быстрый рост относительного содержания присутствующего в соединениях кислорода (кривая  $N_O$ , рис. 4). Следовательно, эти кислородсодержащие соединения графита представляют собой обычное интеркалированное соединение графита, другими словами, его ионную соль. Наблюдаемое в рентгеноэлектронных спектрах слабоокисленных образцов уширение  $C1s$  линии характерно для ИСГ [5, 6]. Совпадение формы рентгеноэлектронных спектров валентной полосы слабоокисленных соединений и чистого графита свидетельствует о сохранении  $sp^2$ -гибридизации углерода в углеродных сетках для первых шести образцов. Можно предположить, что полученные кислородсодержащие ИСГ характеризуются стадией 1, так как в области малых углов спектров рентгеновской дифракции этих соединений не наблюдалось каких-либо рефлексов, связанных с дополнительной периодической структурой дальнего порядка, обусловленной упорядочением плоскостей интеркалата.

Нами была проверена возможность того, что реакция окисления бисульфата графита не протекает при низких концентрациях окислителя и соединения, которые рассматривались как ионная форма окисленных образцов и представляют собой просто исходный продукт. Измерение рентгеноэлектронных спектров области энергии связи электронов  $2s$ -уровня серы, а также  $2p$ -уровня хлора и  $2s$ -уровня кремния показало отсутствие в образцах заметных следов этих элементов. Поэтому, исходя из условий синтеза слабоокисленных соединений графита, можно предположить, что слой интеркалата образован ионами гидроксидов и молекулами воды, связанными друг с другом водородными связями. Последнее заключение подтверждается также тем, что рентгеноэлектронные спектры  $O1s$ -электронов обнаруживают нерасщепленную одиночную линию [14, с. 53]. Последовательный рост количества кислорода (в расчете на один атом углерода) от образца с  $n=2$  к образцу с  $n=6$  (кривая  $N_O$ , рис. 4) согласуется с ожидаемым увеличением содержания ионов гидроксидов и молекул воды в ионной соли.

Ярко выраженный пороговый характер появления при росте концентрации окислителя интенсивной линии с химическим сдвигом 2,1 эВ свидетельствует о том, что окисление графита с образованием ковалентных свя-

зей кислорода с углеродной сеткой происходит только при концентрациях окислителя выше некоторого критического значения. Данные химического анализа позволяют (в допущении, что слой интеркалата образован ионами гидроксила и молекулами воды) из соотношения атомов водорода и кислорода оценить предельную для ионной формы кислородсодержащих соединений графита (для  $n=6$ ) концентрацию ионов гидроксила:  $C_{18}^+OH^- \cdot 0,7H_2O$ . Полученная оценка максимальной степени окисления углеродной сетки графита ( $C_{18}^+$ ) неплохо коррелирует с оценкой данной величины в работе [15].

Наблюдаемая величина химического сдвига  $1s$  линии углерода, ковалентно связанного с кислородом, свидетельствует о том, что образование ковалентных связей в предельно окисленных соединениях нельзя представить в виде простой локализации  $\pi$ -электронов углеродных слоев около молекул окислителя. Действительно, в этом случае даже при полной локализации  $\pi$ -электронов ожидаемая величина химического сдвига меньше  $1 \text{ эВ}$  [15]. Сказанное с учетом качественного отличия формы рентгеноэлектронных спектров валентной полосы ионных кислородсодержащих соединений графита от формы спектров его ковалентных соединений (образцы с  $n \geq 10$ ) указывает на несохранение  $sp^2$ -гибридизации углерода в последних и позволяет сделать вывод об искажении графитовой сетки при прямой «атаке» ее кислородом. Эти данные прекрасно согласуются с представлениями о строении ковалентных кислородсодержащих соединений графита, известных в литературе под названием окиси графита [16].

Согласно рентгеноэлектронным спектрам, образцы с  $n=7$  и  $n=8$  уже относятся к ковалентной форме окисленных соединений, но с малым содержанием ковалентно связанного кислорода. Однако совпадение положения рефлексов в спектрах рентгеновской дифракции этих образцов и чистого графита и сходство их рентгеноэлектронных спектров валентных областей свидетельствует о том, что в этих соединениях плоская структура углеродных сеток все еще доминирует и искажается лишь в местах крепления кислорода, что находит отражение в уширении дифракционных рефлексов. Дальнейшее увеличение концентрации окислителя приводит, с одной стороны, к увеличению количества связанного с углеродом кислорода, как это следует из хода кривой  $N_{C-O}$  на рис. 4 и, следовательно, к полному искажению углеродных плоскостей, а с другой стороны, — к увеличению межплоскостного расстояния за счет внедрения молекул воды (эффект «набухания»).

При изменении строения кислородсодержащих соединений графита, очевидно, существенно меняется и роль молекул воды в них. Если в ионной соли они необходимы как связывающие и стабилизирующие прокладки, то с образованием ковалентного соединения по крайней мере последняя их функция отпадает и теперь они уже сами, очевидно, удерживаются между «гармошкообразными» слоями окиси графита вследствие полярного притяжения. Отсюда ясно, что образование ковалентных кислородсодержащих соединений графита может сопровождаться и изменением содержания воды в них. Поэтому резкий минимум на кривой  $N_O$  (рис. 3) для образца  $n=7$  мы склонны интерпретировать как обусловленный сокращением межслоевого количества воды при переходе кислородсодержащих соединений графита от формы ионной соли к форме ковалентного соединения.

Таким образом, приведенные результаты исследований свидетельствуют о том, что не существует фундаментальных ограничений для синтеза соединений внедрения графита с сильными акцепторами.

#### Литература

1. Fischer J. E. *Physica*, 1980, B99, p. 383.
2. Vogel F. L., Foley G. M. T., Zeller C., Falardeau E. R., *Canad. J. Mat. Sci. Eng.*, 1977, v. 31, p. 261.
3. Овчинников А. А. *Вестн. АН СССР*. 1983, № 1, с. 71.
4. Fischer J. E., Metrot A., Flanders P. J., Salaneck W. R., Brucker C. F. *Phys. Rev.*, 1981, B23, No. 10, p. 5576.

5. Moran M. J., Fischer J. E., Salaneck W. R. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, No. 2, p. 629.
6. Salaneck W. R., Brucker C. F., Fischer J. E., Metrot A. Phys. Rev., 1981, B24, No. 9, p. 5037.
7. Риггс В., Паркер М. В кн.: Методы анализа поверхности. М.: Мир, 1979, с. 137.
8. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1987, с. 208.
9. Нефёдов В. И., Черепин В. Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983, с. 296.
10. McFeely E. R., Kowalczyk S. P., Ley L., Cavell R. G., Pollak R. A., Shirley D. A. Phys. Rev., 1974, B9, p. 5268.
11. Lauginie P., Estrade H., Conard J., Guerard D., Lagrange P., Makkini M. El. Physica, 1980, B99, p. 514.
12. Khanna S. K., Falardeau E. R., Heeger A. J., Fischer J. E. Sol. St. Commun., 1978, v. 25, p. 1059.
13. Kuroda S., Tokumoto M., Kinoshita N., Shirakama H. J. Phys. Soc. Jap., 1982, v. 51, No. 3, p. 693.
14. Нефёдов В. И. Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. Сер. Строение молекул и химическая связь, т. 1, М.: ВИНТИ, 1973, с. 148.
15. Milliken J. W., Fischer J. E. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, No. 9, p. 5800.
16. Rudorff W. Advances in Inorg. Chem. and Radiochem., 1959, v. 1, p. 223.

Институт химии Дальневосточного  
научного центра (Владивосток)

Поступила в редакцию  
7.VI.1984