

СТАТЬИ

УДК 54-16:54-32:54-19:544.144.2

**СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ИНТЕРКАЛЯЦИИ ГРАФИТА КИСЛОТАМИ**

Гриднев А.А.

*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: 99gridnev@gmail.com*

Получено объяснение ранее обнаруженному факту, что при интеркаляции графита сильными кислотами образуются интеркаляты определенной стехиометрии C_nZ , где Z – остаток сильной кислоты. Для выяснения возможной химической структуры интеркалированного графита для каждого значения «n» в этой формуле проведено структурное моделирование формирования на базальной плоскости графита наиболее стабильных структур при окислительном протонировании. На основании предположения о формировании малых ароматических структур на базальной плоскости графита при глубоком интеркаливании было предложено несколько фрагментов, способных образовывать бесконечную бездефектную структуру интеркалированного графита. Определено, что наиболее устойчивые соединения получаются при $n = 4, 8, 9, 10, 13, 15$, что соответствует наблюдаемым экспериментальным значениям. Показано, таким образом, при наиболее глубоком интеркаливании, известном в настоящее время, формула нитрата графита должна быть $C_8(NO_3)_2$, а не $C_{4.3}NO_3$, как предполагалось ранее. Аналогично, бисульфат графита правильной записывать не $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$, а $C_8H_2SO_4$. Все эти структуры сильно интеркалированного графита состоят из бензольных колец с прослойками из sp^3 -гибридизированных атомов углерода. Более глубокая интеркаляция приводит к необратимому окислению графита до окиси графита и его производных.

Ключевые слова: графит, интеркаляция, графита бисульфат, ароматическая структура

STRUCTURAL MODELLING OF GRAPHITE INTERCALATION BY ACIDS

Gridnev A.A.

*Federal Research Center of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow,
e-mail: 99gridnev@gmail.com*

An explanation was obtained on the previously reported facts that intercalation of graphite with strong acids leads to formation of intercalates with certain stoichiometry C_nZ , where Z is a strong acid moiety. For elucidation possible chemical structure of intercalated graphite for every “n” in this formula a structural modeling of the most stable structures formation on the graphite basal plane was conducted during oxidative protonation. On assumption of small aromatic structures formation on basal plane at deep intercalation several fragment capable of formation of endless and flawless structure of intercalated graphite were suggested. It was determined that the most stable compounds are formed with $n = 4, 8, 9, 10, 13$ and 15 , that fits well experimental data. Thus, was shown that the most intercalated formula of graphite nitrate should be $C_8(NO_3)_2$, rather than $C_{4.3}NO_3$, as it was suggested earlier. Analogously, graphite bisulfate would be more correct represented not $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ but $C_8H_2SO_4$. All these structures of strongly intercalated graphite consist of benzene rings surrounded by layers of sp^3 -hybridized carbon. Deeper intercalation would lead to irreversible oxidation of graphite to graphite oxide.

Keywords: graphite, intercalation, graphite bisulfate, aromatic structures

Внедрение сильных кислот между слоями графита – интеркалирование, как известно, широко применяется для изготовления различных изделий из графита и графито/графено наполненных композиций. Несмотря на то, что реакция интеркалирования графита изучается уже почти 90 лет [1] и опубликованы десятки работ на эту тему, многие особенности этого процесса недостаточно изучены. Так, общепризнанным фактом считается, что при использовании избытка серной кислоты и достаточного количества окислителя образуется бисульфат графита – соединение, описываемое брутто-формулой $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$. В то же время при интеркаливании избытком азотной кислоты, которая сама по себе является окислителем, образуется $C_{5.3}^+NO_3^-$ [2] и даже $C_{4.3}^+NO_3^-$ [3]. При недостатке окислителя или кислоты или при применении других

температур можно получить и другие отношения углерод/кислота, с большим количеством углерода, чем указано в [4–6], а также в [7–9]. Как правило, чем выше концентрация используемой кислоты, тем выше степень интеркалирования. Несмотря на многочисленность работ по интеркаливанию графита кислотами, получение столь разных по брутто-формуле интеркалятов не получило никакого рационального объяснения. Во многом это, по-видимому, связано с трудностями работы с графитом как химическим соединением.

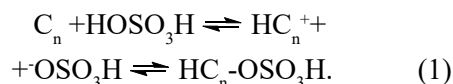
Реакция интеркалирования, что очевидно, сильно зависит от диффузии реагентов между слоями графита, в силу чего нельзя быть полностью уверенным в том, что в условиях эксперимента интеркалирование прошло достаточно ровно по всей длине слоев графита, а разделение про-

дуктов реакции невозможно. На интеркалирование также оказывает сильное влияние морфология твердой фазы. Например, в одних работах скорость реакции интеркалирования оказалась больше в мелких зернах графита [10], а в других исследованиях, наоборот, скорость интеркалирования была больше в более крупных зернах [11]. Разные образцы графита дают разные брутто-формулы интеркалирования у одних и тех же авторов [5, 9]. Дополнительно усложняет ситуацию то, что в интеркалятах при комнатной температуре продолжают протекать какие-то реакции [9, 12, 13]. Эти данные указывают на лабильность интеркалированных структур, а также на то, что важно правильно определить время установления равновесия в интеркалированных структурах.

В настоящей работе сделана попытка объяснить химический смысл той или иной стехиометрии при интеркаляции графита сильными кислотами на основе образования различных «малых» ароматических структур из бесконечной ароматической структуры графита и нанотрубок при интеркаляции сильными кислотами как без окислителей, так и в присутствии окислителей.

Модель

В органической химии известно, что сильные кислоты легко протонируют двойные связи, в том числе ароматических соединений. В низкомолекулярных ароматических соединениях за протонированием обычно следует реакция замещения ароматического водорода остатком кислоты с образованием, если рассматривать серную кислоту, сульфокислот. В графите такая реакция замещения невозможна, поэтому единственной реакцией после протонирования может быть только присоединение аниона кислоты к карбокатиону, образовавшемуся после протонирования, то есть логично, по нашему мнению, предположить, что серная кислота присоединяется по одной из двойных связей графита. Понятно, что связь $\text{HC}_n\text{-OSO}_3\text{H}$ в этом случае достаточно неустойчива и реакция (1) может быть существенно сдвинута влево.



Образование электро-нейтрального эфира $\text{HC}_n\text{-OSO}_3\text{H}$, тем не менее, должно облегчать присоединение следующей молекулы серной кислоты и т.д. до некоторого «насыщения».

Это насыщение графита серной кислотой определяется (второе допущение) со-

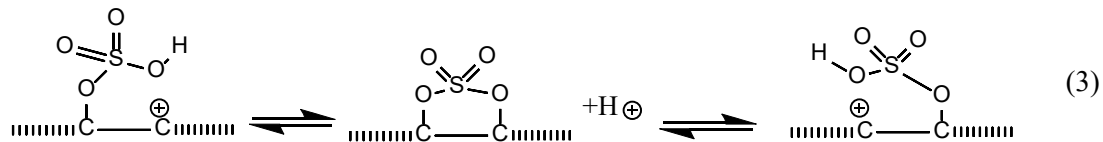
хранением ароматического характера в молекулярных структурах графита. Имеется в виду следующее. Присоединение одной-двух молекул серной кислоты к двойным связям графита не может сильно изменить ароматический характер молекулы графита, которая может быть представлена комбинацией бесчисленного количества путей ароматического сопряжения, причем эта комбинация постоянно меняется. Это будет продолжаться до тех пор, пока количество двойных связей, присоединивших серную кислоту, относительно невелико. По мере присоединения все большего количества кислоты возможность образовывать ароматические структуры будет сокращаться из-за того, что ароматические структуры будут разделены местами присоединения кислоты. Чем больше присоединится кислоты, тем меньше будет размер ароматических фрагментов, пока не дойдет до некоторых критических для данных условий (концентрация и сила кислоты, температура, окислитель и др. условия) состояний, в котором реакция (1) остановится. Это и будет определять число «n» в $\text{HC}_n\text{-OSO}_3\text{H}$.

Если предположить, что первой стадией интеркаляции является окисление графита, а не присоединение кислоты к двойной связи графита, то это не повлияет на наш конечный вывод. Тогда при первичном окислении графита будет образовываться катион радикал $^*\text{C}_n^+$. Если в присутствии избытка окислителя катион-радикал претерпевает дальнейшее окисление, то конечным продуктом реакции интеркаляции будет $\text{ZC}_n\text{-OSO}_3\text{H}$, где $\text{Z} = \text{OH}$, OSO_3H или другая функциональная группа (атом), химическое строение которой зависит от условий проведения реакции окисления. Если окисление катион-радикала не происходит, то он может сохраняться в таком виде при невысоких температурах. Известная формула бисульфата графита, $\text{C}_{24}^+ \cdot \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, полученная многими авторами, отражает этот факт. Устойчивость катион-радикалов, центрированных на углероде, сильно зависит от возможности делокализации неспаренного электрона и катиона. В обоих случаях такая делокализация происходит лучше всего на ароматических фрагментах.

По мере протекания интеркаляции ароматические фрагменты уменьшаются в размерах. Логично предположить, что происходит упорядочение этих фрагментов благодаря возможности миграции присоединенных остатков сильной кислоты по причине обратимости реакции (1). Некоторые фрагменты Z также могут мигрировать, например:



В реакции (2) вместо гидроксила могут легко участвовать эфиры кислород-содержащих кислот, такие как нитраты и сульфаты:

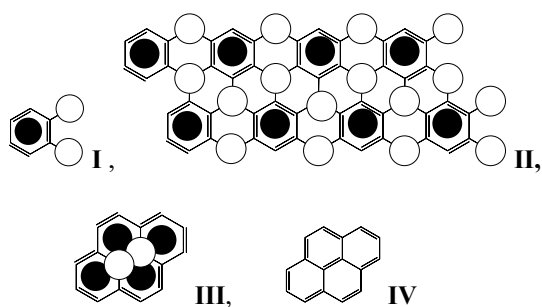


Миграция Z при Z = F или Cl, вероятно, затруднена, что приведет к образованию неупорядоченных структур в интеркаляте, если в качестве окислителя использовался фторирующий или хлорирующий окислитель. Действительно, многие авторы наблюдали ступенчатость в протекании реакции интеркалирования, как отмечалось во введении.

Таким образом, при глубоких степенях интеркаляции должны образовываться устойчивые структуры, которые, во-первых, состоят из ароматических фрагментов в сочетании с фрагментами окисления. Геометрия этих структур, во-вторых, позволяет собрать их в бесконечную бездефектную плоскость. Попробуем разобраться с такими структурами, используя известное правило Хюккеля для ароматичности.

Результаты исследования и их обсуждение

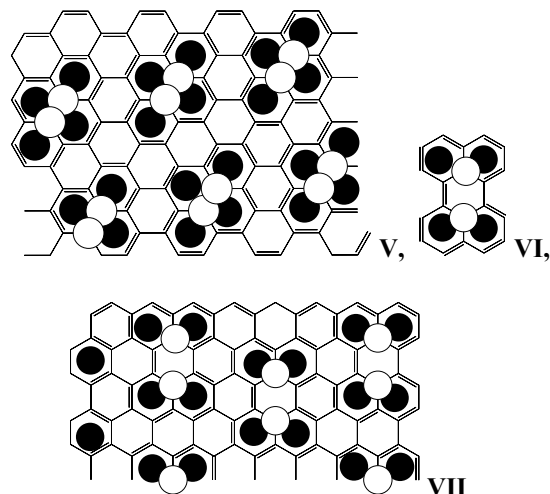
Самой малой структурой, удовлетворяющей обоим условиям, является I (ZC₆-OSO₃H), представляющим собой бензол (C₆) в соединении с ≡ CZ и/или ≡ C - OSO₃H.



Здесь и далее для большей визуализации светлыми кружками обозначены места присоединения Z и/или кислотного остатка A, а черными – ароматический фрагмент. Из I можно легко составить бесконечную плоскую молекулу II, в которой каждый ароматический фрагмент бензола окружен sp³-гибридизированными атомами углерода. Структура представляется пределом

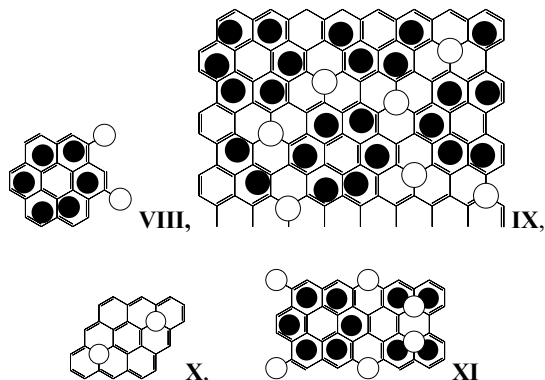
интеркаляции графита, поскольку дальнейшее присоединение функциональных групп Z и A приведет к образованию полностью окисленного графита (graphite oxide), не содержащего ароматические структуры, и это окисление/интеркаляция становится необратимым.

По мере уменьшения степени интеркаляции (снижение концентрации кислоты HA, применение менее сильного окислителя и пр.) может образовываться структура III, ZC₁₆-OSO₃H, основанная на молекуле пирена IV, которая после присоединения HA образует ароматический [14] аннулен. Из нее тоже можно собрать бесконечную плоскость V. Сульфированный перилен, VI, дает бесконечную плоскость ZC₂₀-OSO₃H (VII). Устойчивость ему придает ароматическая система [18] аннулена, которая образуется после присоединения HA.

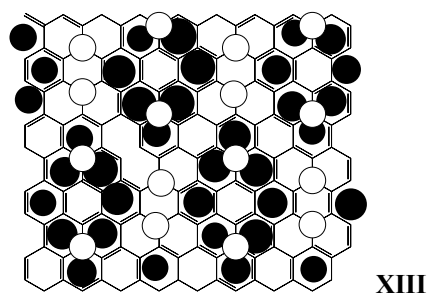
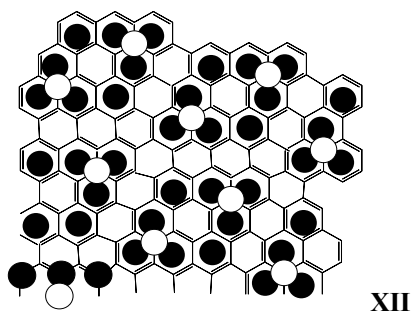


Дальнейшее снижение степени интеркаляции может привести к образованию структуры VIII, из которой можно построить бесконечную плоскость IX (ZC₂₆-OSO₃H). Основа IX – коронен, который иногда называют «супербензолом», поскольку его электронная система сопряжения состоит из двух ароматических систем, централь-

ного бензольного кольца и периферийного [22] аннулена. Еще большее соотношение углерод-кислота, $ZC_{30}\text{-OSO}_3\text{H}$, можно найти у фрагмента **X**, также способного образовывать бездефектную бесконечную плоскость.



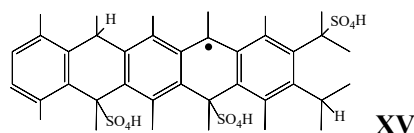
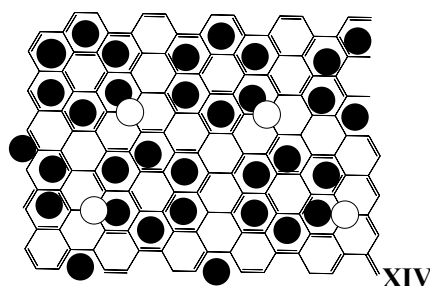
Некоторые смешанные структуры, например **XI** ($ZC_{16}\text{-OSO}_3\text{H}$), также способны образовывать бесконечную ароматическую плоскостную молекулу, удовлетворяющую второму допущению. Среди других вариаций строения сульфированного графита со смешанными структурами мы нашли **XII** и **XIII**.



Структура **XIII** также удовлетворяет формуле $ZC_{16}\text{-OSO}_3\text{H}$, полученной для структуры **III**. В случае образования при интеркаляции графита катион-радикалов, в найденных структурах катион и радикал могут располагаться на атомах обозначенных белыми кругами.

Какова же молекулярная структура бисульфата графита $C_{24}^+\text{HSO}_4^-\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$? Если

эта формула корректна, то она может быть катион-радикалом коронена, поскольку графит можно представить в виде поликоронена **XIV**. Она же удовлетворяет структуре радикала **XV**, вариант структуры **I**. Как отмечалось в [1], формула $C_{24}^+\text{HSO}_4^-\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ примерная. С учетом неточностей определения брутто-формулы интеркалирования, ее можно записать как $C_{26}^+\text{HSO}_4^-\cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, то структура сможет выглядеть как **VIII**. Получение структуры C_{26}^+ (**VIII**) зафиксировано при применении трифторсульфокислоты для интеркаляции графита [14].



На основании вышеприведенных рассуждений мы предполагаем, что при интеркаляции графита азотной кислотой формула $C_{4,3}^+\text{NO}_3^-$ ближе к истинной структуре, чем $C_{5,3}^+\text{NO}_3^-$ и должна быть записана как $C_8(\text{NO}_3)_2$ в соответствии со структурой **I** с небольшим включением неинтеркалированных доменов.

Полученные формулы выведены для идеального случая, когда использовался окислитель, недостаточный для окисления бензольного кольца, например пероксодисульфат, и при равномерном окислении каждого слоя графита.

Заключение

Предложено молекулярное строение графита, интеркалированного кислотами в равновесном состоянии. Молекулярная структура определяется разным соотношением между углеродом и кислотой при сохранении ароматичности составляющих ее доменов. Эти ароматические домены разделены между собой sp^3 -гибридизованными атомами углерода. В предельном состоянии (теоретически максимальная степень интеркаляции) интеркалят, способный к обратимости интеркалирования, состоит из бензольных колец, разделенных sp^3 -гибридизованными атомами углерода.

*Работа выполнена по теме Госзадания
№ 0082-2019-0003.*

Список литературы

1. Rudorff W., Hofmann U. Über Graphitsalze. Zeitschrift für Anorganische Allgemeine Chemie, 1938. Vol. 238. P. 1–50.
2. Ziatdinov A.M., Mischenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC C₅HNO₃. Synthetic Materials. 1993. Vol. 59. No. 2. P. 253–258.
3. Touzain P. Orientation of nitric acid molecules in graphite nitrate. Synthetic Materials. 1979. Vol. 1. No. 1. P. 3–11.
4. Fischer J.E., Thompson T.E., Foley G.M.T. Optical and Electrical Properties of Graphite Intercalated with HNO₃. Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. No. 12. P. 769–772.
5. Avdeev V.V., Tverezovskaya O.A., Sorokina N.E. et al. Electrochemical study of the graphite – HNO₃ system. Inorganic Materials. 2000. Vol. 36. No. 3. P. 214–218.
6. Clinard C., Tchoubar D., Tchoubar C. et al. Structure par diffraction des electrons et des rayons X, de la phase β de l'acide nitrique insere dans HOPG (2ème STADE). Synthetic Materials. 1983. Vol. 7. No. 3–4. P. 333–336.
7. Fuzellier H., Lelaurain M., Mareche J.F. The graphite nitrate compounds: Graphite-N₂O₅ system. Synthetic Materials. 1989. Vol. 34. No. 1–3. P. 115–120.
8. Никольская И.В., Фадеева (Сорокина) Н.Е., Семенов К.Н., Авдеев В.В., Морякина Л.А. К вопросу об образовании бисульфата графита в системах, содержащих графит, H₂SO₄ и окислитель // Журнал общей химии. 1989. Т. 59. № 12. С. 2653–2659.
9. Юрковский И.М., Малей Л.С., Кучинская Т.К., Сичева В.А. Изменение кристаллической структуры природных графитов при взаимодействии с серной кислотой // Химия твердого топлива. 1985. № 6. С. 141–144.
10. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. Синтез и исследование интеркалированных кислородосодержащих соединений графита // Журнал неорганической химии. 1985. Т. 30. № 7. С. 1658.
11. Kagan H.B. Graphite Intercalation. CHEMTECH. 1976. Vol. 6. No. 8. P. 510–515.
12. Kosynkin D.V., Higginbotham A.M., Sinitskii A., Lomeda J.R. et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. Nature. 2009. Vol. 458. No. 7240. P. 872–876.
13. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеев Л.А., Мищенко Н.М. Влияние стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита. ЖНХ. 1997. Т. 42. № 5. С. 705–710.
14. Horn D., Boehm H.P. Graphite trifluoromethanesulfonate, C₂₆+CF₃SO₃–1.63 CF₃SO₃H. Mat. Sci. Eng. 1977. Vol. 31. P. 87–89.