

УДК 546.26'34.261

## КАРБИДООБРАЗОВАНИЕ В ИНТЕРКАЛИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИИ ГРАФИТА С ЛИТИЕМ СОСТАВА $\text{LiC}_{12}$

М.А. Хасков, С.С. Маклаков, Д.Г. Филенко, Т.В. Ступникова, В.В. Авдеев

(кафедра химической технологии и новых материалов;  
e-mail: khaskov@highp.chem.msu.ru)

Методами ДСК и  $^7\text{Li}$  ЯМР исследовано интеркалированное соединение графита с литием состава  $\text{LiC}_{12}$  ( $\Delta H_{\text{Ф.П.}} = 21,8(7)$  Дж/г при  $T_{\text{макс}} = 490$  К,  $\Delta T/T_{\text{макс}} = 0,029$ ; химический сдвиг  $\delta = 44$  м.д.). В композите, полученном при термообработке  $\text{LiC}_{12}$  ( $1173 \pm 10$  К, 1 ч), возможно, присутствуют две карбидные фазы: термодинамически устойчивый ацетиленид лития и метастабильная форма карбида лития, стабилизированная графитовой матрицей. Конечный графитоподобный материал, полученный при обработке композита водой, имеет повышенную степень дефектности по сравнению с исходным графитом.

В интеркалированных соединениях графита (ИСГ) внедряемое вещество заполняет межслоевое пространство графита, что приводит к образованию слоистых соединений включения, характеризующихся ступенным строением [1].

Взаимодействие металлического лития и графита при температурах ниже 723 К приводит к образованию ИСГ, тогда как при более высоких температурах конечным продуктом взаимодействия является ацетиленид лития [2].

Специфика строения ИСГ и способность лития при  $T > 723$  К образовывать карбид позволяют рассматривать ИСГ с Li как идеальные прекурсоры, карбидообразование в которых, вероятно, должно приводить к существенному изменению структуры исходной графитовой матрицы и, как следствие, к изменению ее свойств.

Цель данной работы – термобарический синтез ИСГ и Li с получением  $\text{LiC}_{12}$ , а также изучение процессов карбидообразования при  $T \approx 1173 \pm 10$  К. В работе для характеристики продуктов использовали методы ЯМР на ядрах  $^7\text{Li}$ , РФА, ДСК и ИК-спектроскопии.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали высокоориентированный пиролитический графит УПВ-1ТМО и металлический литий с чистотой  $>99,3\%$  в виде фольги с толщиной 0,18 мм. Перед синтезом из цельного куска графита вырезали цилиндры диаметром 5,9 мм, промывали три раза в ацетоне и отжигали при температуре 773–973 К и вакууме 1–10 Па. Синтез ИСГ осуществляли в стальных самоуплотняющихся ампулах, куда в чередующемся порядке помещали диски графита и лития. После сборки реакторы запрессовывали при давлении порядка 300 МПа на ручном прессе, запаивали под

вакуумом в стеклянные трубки и помещали в печь. Температура синтеза составляла  $623 \pm 1$  К, а время – 144 ч. Затем проводили отжиг при  $473 \pm 1$  К в течение 96 ч. Все операции по сборке реакторов и последующее приготовление полученных образцов для исследований осуществляли в перчаточном боксе LABStar в среде высокочистого аргона (содержание  $\text{O}_2 < 0,1$  м.д.,  $\text{H}_2\text{O} < 0,1$  м.д.,  $\text{N}_2$  – следовые количества). Синтез ацетиленид лития осуществляли в герметичных реакторах из железа АРМКО при  $T \approx 1273 \pm 50$  К в течение 1 ч. Для синтеза  $\text{LiC}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{C}_2$  использовали стехиометрические количества графита и лития. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре “ARL X'TRA” (“THERMO Electronic corporation”) с излучением  $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$  (схема на отражение). Математическую обработку полученных данных осуществляли с помощью пакета программ STOE и CSD. Относительная ошибка при определении полуширин рефлексов составляла не более 10%. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на калориметре “DSC 204 Phoenix” фирмы “NETZSCH” в динамической атмосфере аргона (30 мл/мин). Ошибка определения значений энтальпии и температуры фазовых переходов составляла не более 3%. Температурную зависимость теплоемкости измеряли по методу ASTM E1269 с использованием сапфирового стандарта – диска с массой 113,55 мг. Измерения проводили в атмосфере аргона при скорости нагревания равной 10 К/мин.

Калибровку по температуре осуществляли по температурам плавления Hg, In, Bi, Pb и по фазовому переходу в CsCl. Измерения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^7\text{Li}$  осуществляли на спектрометре “BRUKER MSL-300” при комнатной температуре, постоянном магнитном поле ( $B_0 = 7,04$  Т) и варьируемой частоте радиоизлучения. В

качестве стандарта использовали 1 М водный раствор перхлората лития. Качественный анализ газов осуществлялся в газовой кювете на ИК-спектрометре *TENSOR 27 (BRUKER)*.

### Результаты и обсуждение

$\text{LiC}_{12}$ , полученный по вышеописанной методике, имел фиолетовый цвет и период идентичности ( $I_C$ ) равный 7,03(1) Å, что хорошо согласуется с литературными данными [2, 3].

Согласно [2] в соединении второй ступени состава  $\text{LiC}_{12}$  существует трехмерная упорядоченная подрешетка лития ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ,  $R = \pm 30^\circ$  по сравнению с графеновыми сетками). Гексагональная ячейка с  $a = b = 4,2867$  Å и  $c = 7,025$  Å обладает пространственной группой  $P_6/mmm$ . Вдоль тригональной оси  $C$  наблюдается последовательность AAαAAα..., где A – графеновый слой, α – слой лития [2].

Согласно фазовой диаграмме графит–литий [4],  $\text{LiC}_{12}$  при  $T \approx 470\text{--}480$  К претерпевает фазовый переход типа порядок–беспорядок с нарушением упорядоченного расположения атомов лития в слое интеркалата. Методами ДСК были уточнены характеристики данного фазового перехода. Полученные результаты приведены на рис. 1, а, где показано, что при нагревании изменение энтальпии в процессе фазового перехода составляет  $22,0 \pm 0,7$  Дж/г с температурой максимума  $T_{\text{PEAK}} = 490$  К.

Данные ЯМР на ядрах  $^7\text{Li}$  полученного ИСГ представлены на рис. 1, б. Вследствие того, что атом  $^7\text{Li}$  имеет ядро со спиновым квантовым числом  $I = 3/2$ , на спектрах ЯМР полученного соединения наблюдаются сателлиты, появление которых обусловлено взаимодействием электрического квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля [5]. Полученные значения химического сдвига для  $\text{LiC}_{12}$  хорошо согласуются с литературными данными [6] и свидетельствуют о нахождении лития в ИСГ в промежуточном между металлическим (химический сдвиг 260 м.д.) и полностью ионизованным состояниями (0 м.д.).

Для изучения процессов карбидообразования в ИСГ с литием реактор с образцом запаивали в кварцевую трубку под вакуумом и помещали в печь при  $1173 \pm 10$  К на 1 ч. Согласно [7] наличие двух пиков с различными химическими сдвигами на ядрах  $^7\text{Li}$  и суперпозиция тепловых эффектов на кривых ДСК предполагает наличие двух карбидных фаз в  $\text{LiC}_6$  после карбидообразования. На рис. 2, а приведена кривая ДСК композита, полученного из  $\text{LiC}_{12}$ . Следует отметить, что основной эффект также описывается как суперпозиция двух пиков, т.е. литий в полученном соединении также находится в двух фазах. Одна из фаз образована веществом с

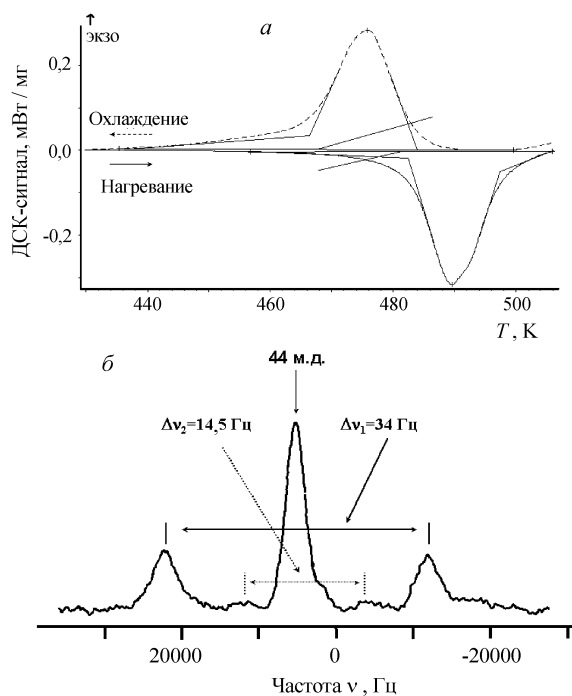


Рис. 1. Кривые ДСК и спектр ЯМР ( $^7\text{Li}$ ) для ИСГ исходного мольного соотношения  $\text{LiC}_{12}$

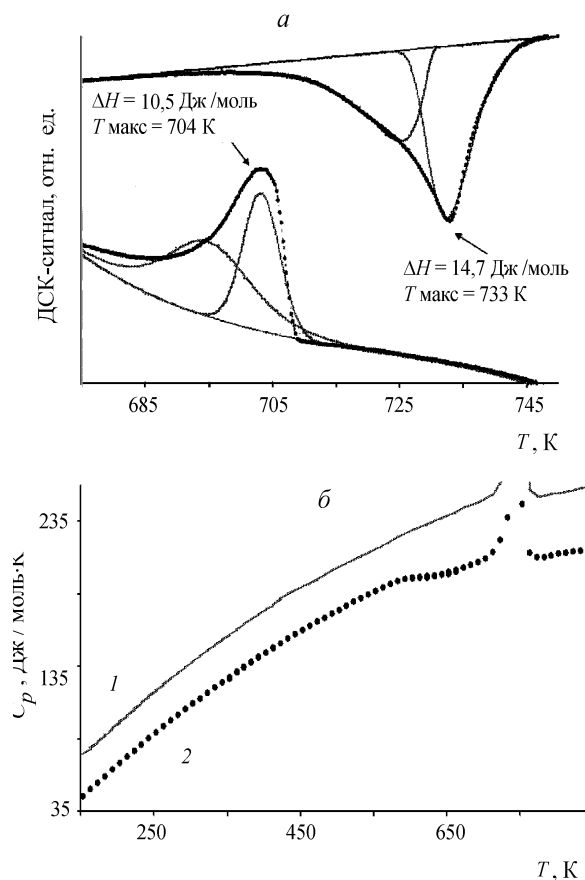


Рис. 2. ДСК-кривая (а) и температурная зависимость изобарной теплоемкости композита (б), полученного из  $\text{LiC}_{12}$  при  $1173 \pm 10$  К (1 – аддитивная теплоемкость по правилу Нейманна–Коппа (см. текст); 2 – экспериментально измеренная теплоемкость композита)

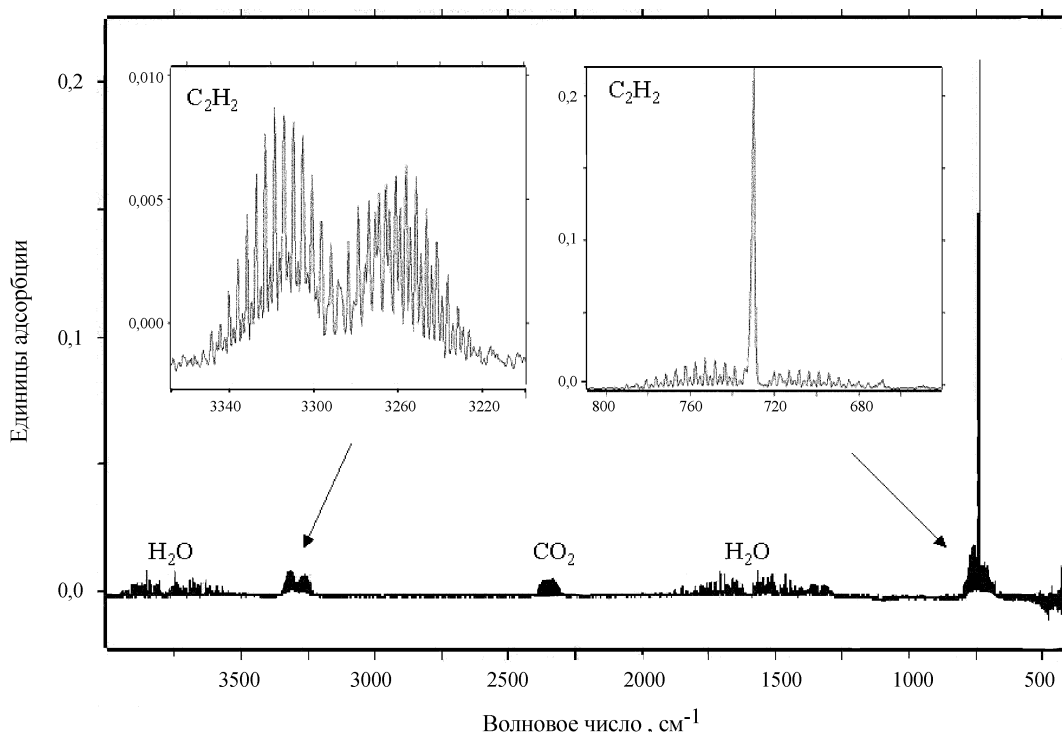


Рис. 3 ИК-спектр газов, выделившихся при обработке полученного композита водой

кристаллической решеткой, аналогичной ацетилениду лития (фазовый переход при  $T_{\text{макс}} = 737$  К,  $\Delta T / T_{\text{макс}} = 0,052$  [7]). Вторая часть эффекта, видимо, обусловлена превращениями, происходящими с участием другой карбидной фазы, не фиксируемой методом ДСК ни в исходном  $\text{LiC}_{12}$ , ни в ацетилениде лития, специально полученном из элементов. На рис. 2, б представлена температурная зависимость изобарной теплоемкости полученного композита. Как видно из рис. 2, аддитивная теплоемкость 0,5 молей  $\text{Li}_2\text{C}_2$  и 11 молей исходного графита УПВ-1ТМО больше, чем теплоемкость композита (в Дж/(К·моль  $\text{LiC}_{12}$ )). На основании правила Нейманна–Коппа [8] можно предположить, что в состав композита входит, помимо ацетилениды, другая карбидная фаза с меньшей мольной теплоемкостью.

В настоящее время известны несколько бинарных соединений углерода с литием, таких как  $\text{Li}_4\text{C}$ ,  $\text{Li}_6\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_8\text{C}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{C}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{C}_5$  и т.д. [9], но все они термодинамически метастабильны и при нагревании диспропорционируют на металлический литий и ацетиленид. Возможно, что наличие графитовой подложки в случае карбидообразования в ИСГ стабилизирует промежуточные формы карбидов лития.

ИК-спектр выделившихся газов при обработке композита водой представлен на рис. 3. На спектре фиксируется только ацетилен [10], что свидетель-

ствует о наличии в композите ацетилениды лития. Можно предположить, что вторая карбидная фаза при взаимодействии с водой не образует достаточного количества газообразных продуктов для идентификации методом ИК-спектроскопии или имеет принципиально иной состав и строение, чем “классические” карбиды. Например, атомы лития в ней могут быть связаны с атомами углерода из фрагментов полиароматической сетки, а обработка водой приводит к образованию нелетучих ароматических полициклов с концевыми С–Н связями. Согласно данным РФА конечный продукт представляет собой графитоподобный материал ( $d_{001} = 3,36(1)$  Å), но с большей степенью дефектности, чем исходный графит (увеличение полуширин дифракционных максимумов в 2,7(3) раза).

Исследования, проведенные в данной работе, подтверждают предположения о возможности использования процессов интеркалирования лития с последующим карбидообразованием для направленного изменения структуры графита. Предположено, что в процессе карбидообразования в  $\text{LiC}_{12}$  образуются две фазы: ацетиленид лития и метастабильная форма карбида, стабилизированная графитовой матрицей.

Авторы выражают свою признательность Б.Н. Тарасевичу за помощь в проведении измерений на ИК-спектрометре, В.П. Тарасову за проведение ЯМР исследований и И.В. Архангельскому за помощь в интерпретации результатов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дядин Ю.А. // Сор. обр. жур. 2000. 6. № 10. С. 43.
2. Guirard D., Huroid A. // Carbon. 1975. 13. P. 337.
3. Billaud D., Henry F.X., Lelaurain M., Willmann P. // J. Phys. Chem. Solids. 1996. 57. P. 775.
4. Woo K.C., Mertwoy H., Fischer J.E., Kamitakahara W.A., Robinson D.S. // Phys. Rev. B. 1983. 27. P. 7831.
5. Вашман Н.Н., Петров К.И. Функциональные неорганические соединения лития. М., 1996.
6. Noel M., Suryanarayanan V. // J. Pow.Sour. 2002. 111. P. 193.
7. Khaskov M.A., Arkhangelskii I.V., Tarasov V.P., Presnova O.V., Avdeev V.V. // Carbon (в печати).
8. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М., 2004.
9. Ruschewitz U., Pottgen R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. 625. P. 1599.
10. Pierson R.H., Fletcher A.N., Gantz E.St.C. // Anal.Chem. 1956. 28. P. 1218.

Поступила в печать 29.12.05

## CARBIDE FORMATION IN THE GRAPHITE INTERCALATION COMPOUND WITH LITHIUM, $\text{LiC}_{12}$

M.A. Khaskov, S.S. Maklakov, D.G. Filenko, T.V. Stupnikova, V.V. Avdeyev

(Division of Chemical Technology and New Materials)

A second stage graphite intercalation compound  $\text{LiC}_{12}$  was synthesized using lithium foil and highly oriented pyrolytic graphite.  $\text{LiC}_{12}$  was characterized by XRD, DSC and  $^7\text{Li}$  NMR spectroscopy. Carbide formation inside  $\text{LiC}_{12}$  was performed at 1173 K for an hour. It was shown that composite obtained consists of at least two carbide phases: thermodynamically stable  $\text{Li}_2\text{C}_2$  and some metastable carbide phase which, perhaps, is stabilized by graphite matrix. The product obtained after water treatment of the composite is to be graphite-like materials with enriched defectiveness.