

Исследование температурной зависимости изобарной теплоемкости интеркалированных соединений графита с литием

М. А. Хасков, И. В. Архангельский, В. В. Авдеев

МАКСИМ АЛЕКСАНДРОВИЧ ХАСКОВ — аспирант кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: интеркалаты щелочных металлов различных углеродных матриц. E-mail khaskov@highp.chem.msu.ru

ИГОРЬ ВАЛЕНТИНОВИЧ АРХАНГЕЛЬСКИЙ — кандидат химических наук, заведующий лабораторией термического анализа Института Новых Углеродных Материалов и Технологий. Область научных интересов: термический анализ соединений внедрения графита с различными интеркалатами. E-mail arkhang@highp.chem.msu.ru

ВИКТОР ВАСИЛЬЕВИЧ АВДЕЕВ — доктор химических наук, заведующий кафедрой химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: химия и физика соединений углерода. E-mail avdeev@highp.chem.msu.ru

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, тел. (495)939-33-19, факс (495)939-35-92

Введение

Постоянно растущий интерес исследователей к интеркалированным соединениям графита (ИСГ) с литием связан с возможностью их использования в качестве электродов в химических источниках тока [1]. Для термодинамических и термохимических расчетов систем с использованием ИСГ с Li необходимо знать их термодинамические свойства. Основной характеристикой вещества в термодинамических расчетах является его теплоемкость в широком интервале температур.

Целью данной работы стало определение температурных зависимостей изобарной теплоемкости ИСГ с литием для составов LiC₆, LiC₁₂ и LiC₁₈ в области температур от 153 до 713 К и расчет изменения энтропии для этих соединений.

Методика эксперимента

В качестве исходных веществ были взяты высокоориентированный пиролитический графит УПВ-1ТМО и металлический литий с чистотой >99,3% в виде фольги толщиной 0,18 мм. Из цельного куска графита вырезали цилиндры (Ø5,9 мм), промывали три раза в ацетоне и отжигали в вакууме 1–10 Па при температурах 770–970 К. Синтез ИСГ осуществлялся в стальных самоуплотняющихся ампулах, куда в чередующемся порядке помещались диски графита и литиевая фольга. После сборки реакторы запрессовывали при давлении порядка 300 МПа на ручном прессе, запаивали под вакуумом в стеклянные трубки и помещали в печь. Все манипуляции с исходными веществами и полученными продуктами осуществляли в атмосфере высокочистого аргона.

Температурную зависимость теплоемкости измеряли по методу ASTM E1269 на приборе DSC 204 фирмы NETZSCH с использованием сапфирового стандарта. Образцы ИСГ прессовали в таблетки массой 99–120 мг и помещали в тигли из нержавеющей стали. Измерения проводили в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 К/мин. Калибровку по темпе-

ратуре осуществляли по температурам плавления Hg, In, Bi, Pb и CsCl (по фазовому переходу). В качестве стандарта использовали сапфировый диск массой 113,55 мг. После измерений изменения массы образцов ИСГ не превышали 0,1%.

Результаты и их обсуждение

Синтезированные ИСГ с Li имели периоды идентичности (табл. 1), которые хорошо согласуются с литературными данными [2]. По данным ЯМР на ядрах ⁷Li, в полученных соединениях не фиксировались ни металлический, ни полностью ионизованный литий.

Температурные зависимости изобарной теплоемкости синтезированных соединений представлены на рис. 1. Как видно, I (LiC₆) и II насыщенная (LiC₁₂) ступени имеют в исследуемом интервале температур фазовые переходы.

Известно [2], что первая ступень состава LiC₆, при нормальных условиях образует гексагональную структуру с подрешеткой трехмерно упорядоченного лития ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $R = \pm 30^\circ$ по сравнению с графеновыми сетками) и пространственную группу P₆/mmm ($a = b = 4,305 \text{ \AA}$ и $c = 3,706 \text{ \AA}$) [4]. Соединение второй ступени состава LiC₁₂ также имеет трехмерную упорядоченную подрешетку лития $a = b = 4,2867 \text{ \AA}$ и $c = 7,025 \text{ \AA}$ и пространственную группу P₆/mmm [2].

Фазовые переходы, наблюдаемые на рис. 1 для LiC₆ и LiC₁₂, связаны с разупорядочением трехмерной подрешетки лития в ИСГ [3], причем для LiC₁₂ оно сопровождается перестройкой второй ступени в первую [3]. Возможно, это является причиной появления суперпозиции двух тепловых эффектов для LiC₁₂. Энергетические характеристики наблюдаемых фазовых переходов представлены в табл. 1.

Следует отметить, что теплоемкость ИСГ с литием в большей степени определяется теплоемкостью графитовой матрицы-хозяина, что сказывается на аналогичном (без учета фазовых переходов в ИСГ) виде

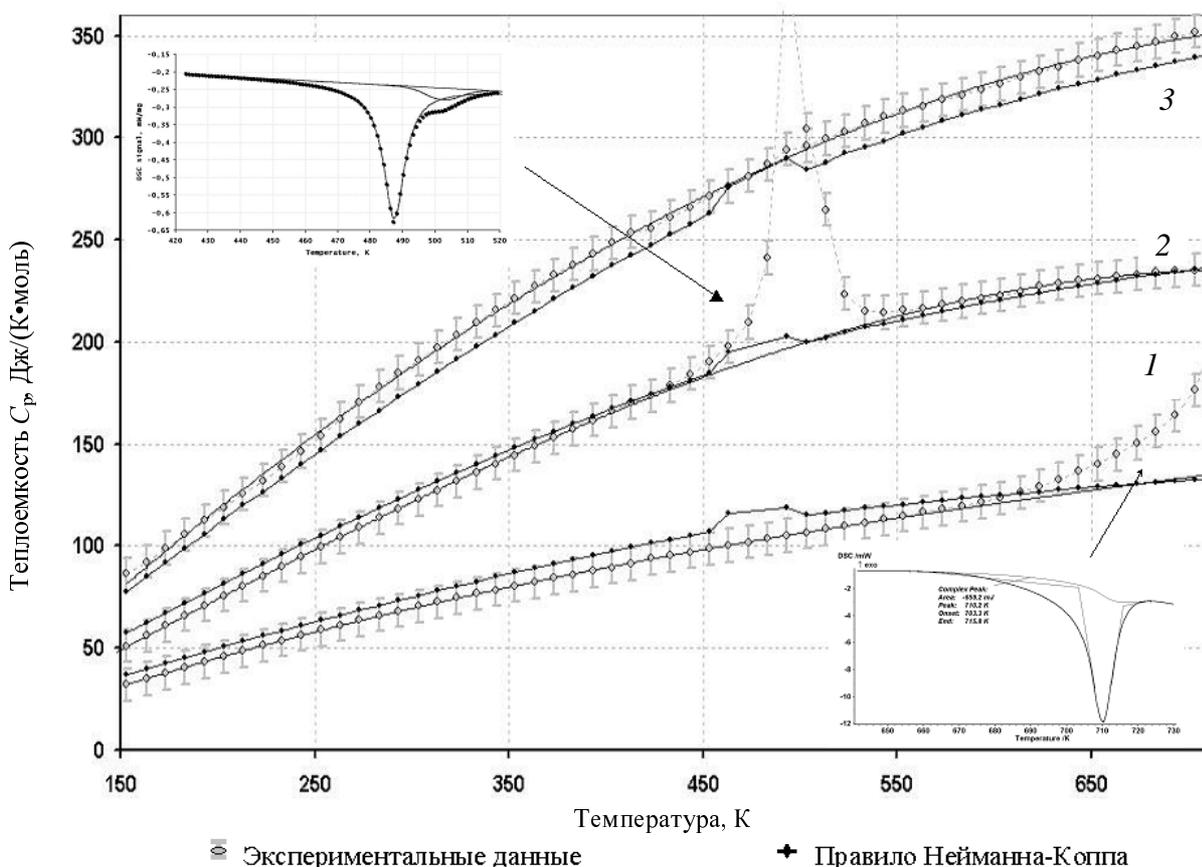


Рис. 1. Температурные зависимости изобарной теплоемкости.

1 – LiC₆, 2 – LiC₁₂, 3 – LiC₁₈

Таблица 1

Характеристики интеркалированных соединений графита с литием

Условия термобарического синтеза ИСГ			Период идентичности* I _C , Å	Энтальпия фазовых переходов* ΔH, кДж/моль	T _{PEAK} **, К
Исходное мольное соотношение Li : C	Температура*, К	Продолжительность, ч			
LiC ₆	533(1)	14	3,70(1)	3,9(0,3)	713
LiC ₁₂	623(1)	92 + 92 (отжиг при 473 К)	7,03(1)	2,9(0,1)	484
LiC ₁₈	623(1)	92 + 92 (отжиг при 473 К)	7,06(1)	0,3(0,05)	499

* В скобках указаны погрешности величин. ** T_{PEAK} соответствует температуре максимума фазового перехода

кривых температурной зависимости теплоемкостей (рис. 2).

Экспериментальные значения теплоемкостей в области температур от 153 до 713 К были экстраполированы [4] полиномом вида:

$$C_p = \sum_{i=0}^3 A_i T^i \quad (1)$$

Коэффициенты полинома (1) для LiC₆, LiC₁₂, LiC₁₈ представлены в табл. 2. Полином является интерполяционной функцией полученных данных и не несет физического смысла.

Для проверки эмпирического правила аддитивности молярных теплоемкостей Нейманна—Коппа [4] были измерены изобарные теплоемкости исходного графита и лития. Как видно из рис. 1, правило Нейманна—Коппа соблюдается для ИСГ в исследованных

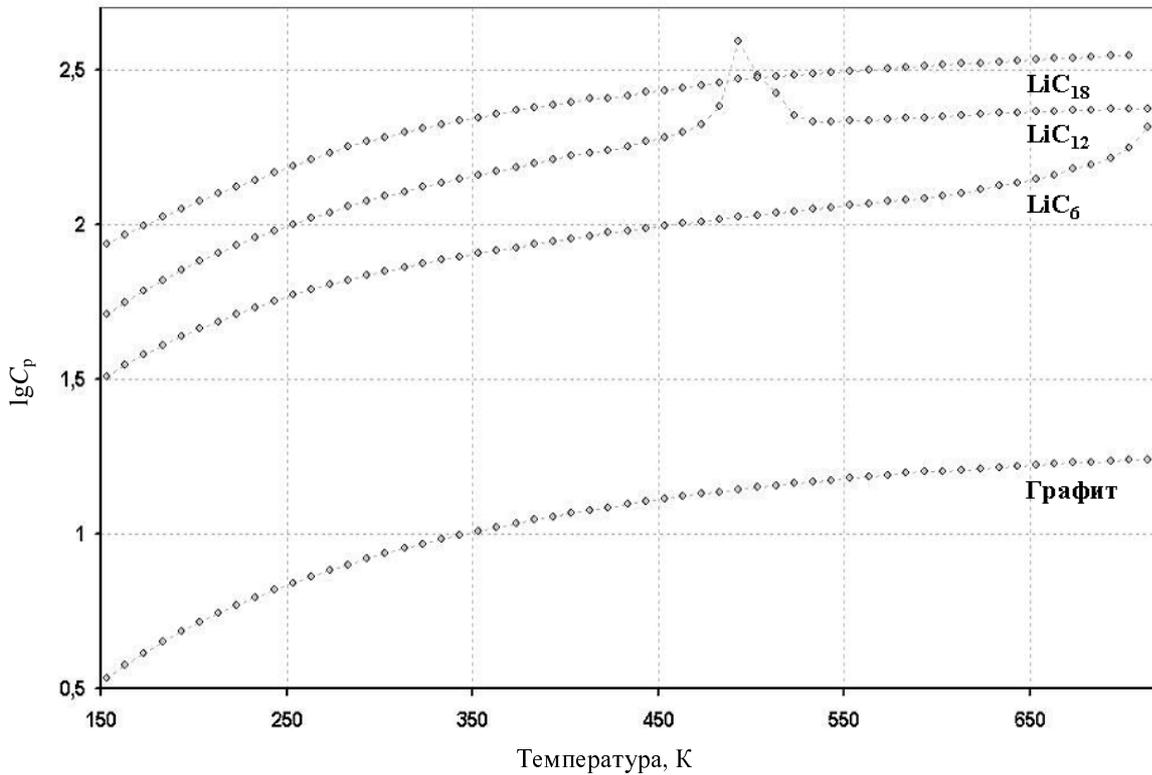


Рис. 2. Зависимость логарифма молярной теплоемкости исходного графита и полученных ИСГ от температуры

Таблица 2

Коэффициенты интерполяционного полинома (1) температурной зависимости изобарных молярных теплоемкостей ИСГ с Li

Исследуемое соединение	Коэффициенты			
	A_0	A_1	A_2	A_3
LiC ₆ *	-1,92E + 01	3,85E - 01	-3,43E - 04	1,51E - 07
LiC ₁₂ **	-2,54E + 01	4,85E - 01	1,53E - 04	-4,49E - 07
LiC ₁₈	-5,31E + 01	9,56E - 01	-4,84E - 04	-8,66E - 08

* Вне фазового перехода в интервале 650–730 К. ** Вне фазового перехода в интервале 440–520 К

температурных интервалах вне фазовых переходов в Li (плавление ~452 К), LiC₆ и LiC₁₂. Согласно результатам ЯМР исследований литий в этих соединениях находится в частично ионизованном состоянии, что и обуславливает совпадение результатов по теплоемкости ИСГ и аддитивной теплоемкости элементов.

Для проверки аддитивности теплосодержаний лития и графита в ИСГ, включая фазовые переходы, удобно использовать изменение энтропии в исследуемом температурном интервале.

Для расчета изменения энтропии использовалась формула (2):

$$\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{153}^{713} \frac{f(T)}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{Ф.П.}}}{T_{\text{Ф.П.}}} \quad (2)$$

где $f(T)$ — интерполяционная температурная зависимость теплоемкости. В качестве $T_{\text{Ф.П.}}$ использовали

температуру максимума фазового перехода. Рассчитанные значения представлены в табл. 3.

Полученные данные позволяют предположить, что подрешетка лития оказывает существенное влияние на изменение энтропии в интеркалированных соединениях графита.

Известно [3], что в LiC₆ существует трехмерно упорядоченная подрешетка лития, что, по-видимому, приводит к меньшему изменению энтропии, чем суммарное изменение энтропии элементов. В случае LiC₁₂ наблюдается равенство энтропий, что, возможно, связано с разупорядочением подрешетки лития в этом соединении в области температур, близких к плавлению металлического лития. Отсутствие порядка в слоях лития в LiC₁₈ [3], вероятно, способствует повышенному изменению энтропии по сравнению с элементами.

Таблица 3

Изменение энтропии ИСГ с Li в интервале 153—713 К*

Исследуемое вещество	Изменение энтропии по формуле (2) ΔS , Дж/(моль·К)	Изменение энтропии, рассчитанное по формуле: $\Sigma \Delta S_i = \Delta S_{Li} + x \Delta S_C$, Дж/(моль·К)*
Li	44,8(1)	—
C(УПВ-ITMO)	15,2(1)	—
LiC ₆	126,3(5)	136,0(7)
LiC ₁₂	228,6(5)	227,2(1,3)
LiC ₁₈	325,8(5)	318,4(1,9)

* В скобках указаны погрешности величин

Выводы

Методом термобарического синтеза были синтезированы ИСГ составов LiC₆, LiC₁₂ и LiC₁₈, и измерена их изобарная теплоемкость в области температур от 153 до 713 К. Показано, что для полученных соединений правило аддитивности молярных теплоемкостей Нейманна—Коппа соблюдается в температурных интервалах, характерных для каждого соединения. Из экспериментально полученных интерполяционных полиномов рассчитано изменение энтропии в исследуемых объектах. Показана взаимосвязь изменения энтропии исследуемых ИСГ с их строением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Noel M., Suryanarayanan V. Journal of Power Sources, 2002, v. 111, № 2, p. 193—209.
2. Billaud D., Henry F.X., Lelaurain M., Willmann P. J. Phys. Chem. Solids, 1996, v. 57, № 6—8, p. 775—81
3. Woo K.C., Mertwoy H., Fischer J.E., Kamitakahara W.A., Robinson D.S. Phys. Rev. B, 1983, v. 27, № 12, p. 7831
4. Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004, 319 с.