

УДК 541.135:548.32

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОСТУПЕНЧАТЫХ Р-СЛОЙНЫХ СТРУКТУР РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРАФИТ

Иванов В.В.

АО «ОКТБ «ОРИОН», Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

Методом теоретического моделирования получены возможные одноступенчатые р-слойные структуры разупорядоченных фаз внедрения  $M_xC$  ( $0,03 < x < 0,5$ ) щелочных металлов в графит. Приведены описания всех структур на языке занятых решеточных комплексов с указанием их характеристик. Сравнительным кристаллохимическим анализом установлена возможность образования разупорядоченных твердых растворов на основе фаз состава  $MC_{14}$  и  $MC_{18}$  (где  $M - Rb, Cs$ ) в графитовых электродах. Теоретические результаты могут послужить основой для интерпретации экспериментальных электрохимических и дифракционных данных, полученных для систем графит – щелочной металл.

**Ключевые слова:** разупорядоченные фазы внедрения, соединения графита, одноступенчатые р-слойные структуры

## THE FIRST STAGE P-LAYERED STRUCTURES MODELING OF THE DISORDERED ALKALI-GRAPHITE INTERCALATION PHASES

Ivanov V.V.

J-SC «SDTU «ORION», NovoCherkassk, e-mail:valivanov11@mail.ru

The possible first stage p-layered disordered structures of the alkali-graphite intercalation phases  $M_xC$  ( $0,03 < x < 0,5$ ) were made by theoretic modeling method. The descriptions of all structures were reduced on tongue of the occupied lattice complexes with indication of its characteristics. The possibility of the disordered phases formation based on  $MC_{14}$  and  $MC_{18}$  compositions (where  $M - Rb, Cs$ ) and the existence of the corresponding solid solutions in graphite electrodes were established by comparative crystal chemical analysis. The theoretic modeling results may be the basis for the interpretation of the experimental electrochemical and diffraction results which were made in alkali metal – graphite systems.

**Keywords:** disordered intercalation phases, graphite containing compounds, first stage p-layered structures

Существенно неравновесные условия процесса электрохимического внедрения щелочных металлов в графит обуславливают многообразие составов и структур образующихся при этом фаз внедрения  $M_xC$  [1, 2]. Реализуемая статическая разупорядоченность интеркалята в соответствующих подрешетках структур может привести к образованию ряда разупорядоченных и частично упорядоченных фаз твердых растворов. Отметим, что не всегда результаты дифракционных методов анализа фазового состава электродных материалов могут быть однозначно интерпретированы [3, 4]. В связи с этим необходимость теоретического моделирования возможных вариантов статической разупорядоченности атомов металла в фазах типа  $M_xC$  очевидна.

### Материалы и методы исследования

При моделировании структур интеркалированных соединений графита в качестве исходной базовой структуры необходимо выбрать простую гексагональную упаковку атомов углерода, в которой плоские гексагональные С-сетки со связностью атомов углерода 3 (сетка  $b^3$ ) упакованы по закону АА... [5]. Симметрия базовой структуры  $R\bar{6}/m\bar{3}m$ . Переменной структурной единицей в одноступенчатых структурах фаз внедрения являются М-слои в каждом межслоевом пространстве базовой структуры. В М-подрешетке

1,р-структуры упорядоченной фазы внедрения  $MC_n$  можно выделить структурный фрагмент в виде тригональной призмы, образованной двумя тригонами  $M_3$  из смежных М-слоев (с прямоугольными боковыми гранями при  $p=1$  и деформированными – при  $p>1$ ).

При моделировании возможных кристаллических 1,р-структур использовали методику структурно-комбинаторного моделирования трехмерных кристаллов из нуль-мерных структурных фрагментов [6-13]. Для решения задачи моделирования в плоскости использовали набор возможных  $r_i$ -векторов, соединяющих геометрические центры гексагональных призм  $C_6$  в базовой структуре  $R\bar{6}/m\bar{3}m$ . Модули этих векторов характеризуют периоды идентичности в М-подрешетке упорядоченной фазы. Конкретный набор трех векторов  $(r_i, r_j, (r_i - r_j))$ , где  $8^3 i, j = 1$ , определяет тригон М-подрешетки, а совместно с заданием порядка чередования М-слоев – и симметрию возможной 1,р-структуры  $MC_n$ -фазы. Идентификацию полученных 1,р-структур осуществляли по методике [10]. Описание их проводили на языке занятых решеточных комплексов с указанием их основных характеристик в соответствии с [14].

### Результаты исследования и их обсуждение

На основании результатов теоретического моделирования [15-17] установлено, что на основе структур полностью упорядоченных одноступенчатых р-слойных структур фаз внедрения  $MC_n$  могут быть теоретически получены структуры разупорядоченных

твердых растворов  $M_{1+x}C_n$ , а также твердых растворов с частичной разупорядоченностью атомов М. В описании структур каждого разупорядоченного твердого раствора (табл. 1) указана р-слоиность, код упаковки атомов М в слое, пространственная группа, число формульных единиц в элементарной ячейке и занятые атомами кристаллографически неэквивалентные позиции Уайкова.

В случае частичной упорядоченности атомов М могут образоваться следующие структуры твердых растворов (табл. 2). В данном случае указан не только код упаковки атомов М в каждом слое, но и код упаковки М-слоев в многослойных структурах (выделенные символы).

Отметим, что полностью разупорядоченные и частично разупорядоченные твердые растворы на основе упорядоченных фаз состава  $MC_n$  ( $n = 6, 8, 10, 12$  и т.д. [2-4, 15]) имеют, по-видимому, существенно ограниченный характер.

Однако действительная картина структурной разупорядоченности много сложнее из-за одновременного присутствия в системе М-С s-ступенчатых структур (где  $s^3 \leq 1$ ). Результаты анализа возможных структурных состояний 2- и 3-ступенчатых р-слоиных структур  $M_xC$  качественно не должны от-

личаться от результатов, полученных для 1,р-структур. Наличие в этих структурах одних и тех же структурных фрагментов в виде базовых гексагональных С-сеток и их двухслойных пакетов, упакованных по определенному закону, обуславливает схожесть интерпретаций реальной дифракционной картины образцов электродных материалов. Она может быть суперпозицией картин от отдельных разупорядоченных фаз и ее интерпретация существенно затруднена без предварительного теоретического анализа возможных структурных состояний в системах М-С.

### Выводы

Методом структурного моделирования получены формально возможные 1,р-структуры частично упорядоченных и полностью разупорядоченных фаз внедрения металла в гексагональный графит. Полученные теоретические данные по моделированию 1,р-структур полностью и частично разупорядоченных фаз внедрения на основе фаз  $MC_n$  ( $n = 2, 6, 8, 10, 12, 14, 18$ ) могут быть использованы при интерпретации результатов рентгеноструктурных и электрохимических исследований угольных электродов химических источников тока.

Таблица 1

Описание возможных разупорядоченных фаз внедрения состава  $M_{1+x}C_n$ , где  $n = 6-32$

Состав	р-слоиность и код упаковки слоев	Пр. группа и число формульных единиц в эл. ячейке	Занятые кристаллографические позиции
$M_{1+x}C_6$ ( $0 < x < 2$ )	$p=1, \alpha b'g'$	$P6/mmm$ ( $z=1/3$ )	$[(1+x)/3]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_8$ ( $0 < x < 0,33$ )	$p=1, \alpha b'g'd'$	$P6/mmm$ ( $z=1/4$ )	$[(1+x)/4]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{10}$ ( $0 < x < 0,25$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'$	$P6/mmm$ ( $z=1/5$ )	$[(1+x)/5]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{12}$ ( $0 < x < 0,2$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'q'$	$P6/mmm$ ( $z=1/6$ )	$[(1+x)/6]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{14}$ ( $0 < x < 0,17$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'q'm'$	$P6/mmm$ ( $z=1/7$ )	$[(1+x)/7]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{18}$ ( $0 < x < 0,125$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'q'$	$P6/mmm$ ( $z=1/9$ )	$[(1+x)/9]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{20}$ ( $0 < x < 0,1$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'q'$	$P6/mmm$ ( $z=1/10$ )	$[(1+x)/10]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{24}$ ( $0 < x < 0,08$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'q'$	$P6/mmm$ ( $z=1/12$ )	$[(1+x)/12]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{26}$ ( $0 < x < 0,07$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'q'$	$P6/mmm$ ( $z=1/13$ )	$[(1+x)/13]M:1(a), 2C:2(d)$
$M_{1+x}C_{32}$ ( $0 < x < 0,048$ )	$p=1, \alpha b'g'd'h'q'$	$P6/mmm$ ( $z=1/16$ )	$[(1+x)/16]M:1(a), 2C:2(d)$

Таблица 2

Описание возможных частично разупорядоченных фаз внедрения состава  $M_{1+x}C_n$ , где  $n = 6-32$

Состав	p-слойность и код упаковки слоев	Пр. группа и число формульных единиц в эл. ячейке	Занятые кристаллографические позиции
$M_{1+x}C_6$ ( $0 < x < 2$ )	$p=1, \alpha b'g'$	$P6/mmm$ ( $z=1$ )	$(1+x)M:1(a)+2(c), 6C:6(k)$
$M_{1+x}C_6$ ( $0 < x < 2$ )	$p=2, \alpha b'g'a'\beta g'$	$P6_3/mmc$ ( $z=4$ )	$4(1+x)M:2(a)+2(b)+2(c)+2(d)+4(e), 24C:24(l)$
$M_{1+x}C_6$ ( $0 < x < 2$ )	$p=3, \alpha b'g'a'\beta g'a'b'g$	$R\bar{3}m$ ( $z=3$ )	$3(1+x)M:3(a)+6(c), 18C:18(h)$
$M_{1+x}C_8$ ( $0 < x < 0,33$ )	$p=1, \alpha b'g'd'$	$P6/mmm$ ( $z=1$ )	$(1+x)M:1(a)+3(f), 8C:2(d)+6(m)$
$M_{1+x}C_8$ ( $0 < x < 0,33$ )	$p=1, \alpha b'g'd'$	$Pmmm$ ( $z=1$ )	$(1+x)M:1(a)+1(e)+2(n), 8C:2(i)+2(l)+4(z)$
$M_{1+x}C_8$ ( $0 < x < 0,33$ )	$p=2, \alpha b'g'd'a'b'\gamma d'$	$Fmmm$ ( $z=4$ )	$4(1+x)M:4(a)+4(b)+8(e), 32C:16(m)+16(k)$
$M_{1+x}C_8$ ( $0 < x < 0,33$ )	$p=3, \alpha b'g'd'a'\beta g'd'a'b'\gamma d'$	$P6_{2(4)}22$ ( $z=3$ )	$3(1+x)M:3(a)+3(d)+6(e), 24C:2*6(i)+2*6(j)$
$M_{1+x}C_8$ ( $0 < x < 0,33$ )	$p=4, \alpha b'g'd'a'\beta g'd'a'b'\gamma d'a'b'g'\delta$	$Fddd$ ( $z=8$ )	$8(1+x)M:8(a)+8(b)+16(g), 64C:2*16(f)+32(h)$
$M_{1+x}C_{10}$ ( $0 < x < 0,25$ )	$p=1, \alpha b'g'd'$	$Cmmm$ ( $z=2$ )	$2(1+x)M:2(a)+2*4(i), 20C:4(h)+2*8(g)$
$M_{1+x}C_{10}$ ( $0 < x < 0,25$ )	$p=4, \alpha b'g'd'a'\beta g'd'a'b'\gamma d'a'b'g'\delta$	$Pmn2_1$ ( $z=8$ )	$8(1+x)M:20*2(a), 80C:20*4(b)$
$M_{1+x}C_{12}$ ( $0 < x < 0,2$ )	$p=1, \alpha b'g'd'$	$Pmmm$ ( $z=1$ )	$(1+x)M:1(a)+1(f)+2(m)+2(o), 12C:2(i)+2(l)+2*4(z)$
$M_{1+x}C_{12}$ ( $0 < x < 0,2$ )	$p=1, \alpha b'g'd'$	$P2/m$ ( $z=1$ )	$(1+x)M:1(a)+1(d)+2(i)+2(j), 12C:6*2(m)$
$M_{1+x}C_{12}$ ( $0 < x < 0,2$ )	$p=4, \alpha b'g'd'a'\beta g'd'a'b'\gamma d'a'b'g'\delta$	$P2_1$ ( $z=4$ )	$4(1+x)M:12*2(a), 48C:24*2(a)$
$M_{1+x}C_{12}$ ( $0 < x < 0,2$ )	$p=4, \alpha b'g'd'a'\beta g'd'a'b'\gamma d'a'b'g'\delta$	$Pmn2_1$ ( $z=4$ )	$4(1+x)M:12*2(a), 48C:12*4(b)$

### Список литературы

1. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
2. Семенов К.Н., Авдеев В.В., Мордкович З.З. // Вестник МГУ, 1984. – Сер.2. Химия. – Т.25, № 5. – С. 506-509.
3. Fischer J.E. Intercalation compounds: As overview // Comments Sol. State Phys., 1978. – V.8. – P.153-160.
4. Zabel H., Chow P.C. Intercalated Graphite // Comments Cond. Mat. Phys., 1986. – V.12, N.5. – P.225-251.
5. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: МГУ, 1987. – 275 с.
6. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорган. материалы. – 1991. – Т.27, №11. – С.2356.
7. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорган. материалы. – 1991. – Т.27, №11. – С.2386.
8. Ivanov V.V., Talanov V.M. // Phys. Stat. Sol.(a), 1990. V.122. P. K109.
9. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорган. материалы. – 1992. – Т.28, №8. – С.1720.
10. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
11. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – №1(20). – Часть 2. – С. 32-33.
12. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. №1(20). – Часть 2. – С.33-35.
13. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2014. – №.4. – С.102-104.
14. Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J.D.H. Space Groups and Lattice Complexes / U.S. Dep. Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington, 1973. – 178 p.
15. Иванов В.В., Ходарев О.Н. Одноступенчатые структуры упорядоченных фаз внедрения металлов в графит. 1. Методика моделирования и анализа 1,р-структур // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1999. – 15 с. – Деп. в ВИНТИ 17.02.99, №518-В99.
16. Иванов В.В., Щербakov И.Н., Иванов А.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 2. – С.91-98.
17. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – №8-1. – С.73-74.