CHEMICAL SCIENCES

УДК 541.135:548.32

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНОСТУПЕНЧАТЫХ Р-СЛОЙНЫХ СТРУКТУР УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГРАФИТ СОСТАВА $MC_{N}$ (1 < N < 20)

#### Иванов В.В.

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

Методом теоретического моделирования получены возможные одноступенчатые р-слойные структуры упорядоченных фаз внедрения щелочных металлов в графит состава MC<sub>n</sub> (1 < n < 20). Приведены описания всех структур на языке занятых решеточных комплексов с указанием их характеристик. Сравнительным кристаллохимическим анализом установлена возможность образования упорядоченных фаз состава MC<sub>14</sub> и MC<sub>18</sub> (где M – Rb, Cs) в графитовых электродах. Теоретические результаты могут послужить основой для интерпретации экспериментальных электрохимических и дифракционных данных, полученных для систем графит – целочной металл.

#### Ключевые слова: упорядоченные фазы внедрения, соединения графита, одноступенчатые р-слойные структуры

## THE FIRST STAGE P-LAYERED STRUCTURES MODELING OF THE ORDERED ALKALI-GRAPHITE INTERCALATION PHASES MC<sub>N</sub> (1 < N < 20)

#### Ivanov V.V.

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

The possible first stage p-layered ordered structures of the alkali-graphite intercalation phases  $MC_n$  ( $1 \le n \le 20$ ) 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 ordered phases formation with compositions  $MC_{14}$  and  $MC_{18}$  (where M - Rb, Cs) 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 dates which were made in alkali metal – graphite systems.

#### Keywords: ordered intercalation phases, graphite containing compounds, first stage p-layered structures

Особенности структурообразования интеркалированных соединений графита заключаются в существовании s-ступенчатых структур, в которых интеркаляты заполняют каждое s-тое межслоевое пространство кристаллической решетки графита, а также в существовании p-слойных структур с фиксированной ступенчатостью, обусловленных наличием р типов M-слоев с различным способом упаковки [1-4]. Таким образом, различают s-ступенчатые p-слойные структуры фаз внедрения или s,p-структуры.

При определенной концентрации М в s,p-структуре фазы внедрения возможно образование упорядоченного структурного состояния [1]. Это состояние характеризуется регулярным заполнением интеркалята определенных кристаллографических позиций в межслоевом пространстве и периодическим чередованием этих М-слоев (при s>1 и p>1) в направлении нормали к ним. Будем рассматривать только 1,p-структуры фаз внедрения состава MC\_, где М – щелочной металл.

тривать только 1,р-структуры фаз внедрения состава MC<sub>n</sub>, где M – щелочной металл. Среди 1,р-структур упорядоченных фаз внедрения щелочных металлов в гексагональный графит известны соединения MC<sub>6</sub> (M – Li, Na) и MC<sub>8</sub> (M – K, Rb, Cs). Однако, существование s-ступенчатых структур состава MC<sub>24</sub> (s=2), MC<sub>36</sub> (s=3) и MC<sub>48</sub> (s=4) [1, 5, 6] указывают на возможность существования метастабильного состояния MC<sub>12</sub> (s=1). А существование структур состава MC<sub>27</sub> (s=3), MC<sub>36</sub> (s=4) [1] и LiC<sub>18</sub> (s=2) [7, 8] свидетельствуют о возможном нестабильном состоянии состава MC<sub>9</sub> (s=1).

#### 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 6<sup>3</sup>) упакованы по закону АА...[1]. Симметрия базовой структуры Р6/mmm. Переменной структурной единицей в одноступенчатых структурах фаз внедрения являются М-слои в каждом межслоевом пространстве базовой структуры.

В 3D М-подрешетке 1,р-структуры упорядоченной фазы внедрения МС<sub>n</sub> можно выделить структурный фрагмент в виде тригональной призмы, образованной двумя тригонами М<sub>3</sub> из смежных М-слоев (с прямоугольными боковыми гранями при p=1 и деформированными – при p>1). По аналогии с мерой плотности расположения точек внутри множества в 3D пространстве, введем меру компактности этого фрагмента как относительное среднее расстояние между его структурными единицами:

$$K_{M} = 2[n(n-1) R_{M-M, \min}]^{-1} \Sigma_{i}^{n-1} \Sigma_{j \neq i}^{n} R_{ij}^{3} 1,166.$$

Здесь R<sub>ij</sub> – расстояние между і-м и всеми остальными j-ми структурными единицами фрагмента; R<sub>м-м</sub>  $_{\rm min}$  – минимальное расстояние М – М. Для идеальной и максимально компактной тригональной призмы  $K_{\rm M}$  = 1,166. Поэтому неравенство является геометрико-топологическим критерием компактности М-подрешетки 1,р-структур фаз внедрения MC<sub>n</sub>.

Для определения наиболее вероятных 1,p-структур упорядоченных фаз использовали геометрико-топологические критерии в виде К<sub>м-м, тах</sub> К<sub>м</sub><sup>3</sup> 1,166, где максимально возможное эмпирическое значение К<sub>м-м, тах</sub> определяли на основе анализа известных упорядоченных 1,p-структур фаз МС<sub>n</sub>. При моделировании возможных кристаллических 1,p-структур использовали методику структурно-комбинаторного моделирования 3D кристаллов из нульмерных структурных фрагментов [10-17].

Для решения задачи моделирования в плоскости использовали набор возможных г<sub>i</sub>-векторов, соединяющих геометрические центры гексагональных призм C<sub>6</sub> в базовой структуре Р6/mmm. 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 <sup>3</sup> i, j <sup>3</sup> 1, определяет тригон М-подрешетки, а совместно с заданием порядка чередования М-слоев – и симметрию возможной 1,p-структуры МС<sub>n</sub>-фазы. Идентификацию полученных моделированием 1,p-структур осуществляли в соответствии с методикой [14], описание структур проводили на языке занятых решеточных комплексов с указанием их основных характеристик в соответствии с [18].

### Результаты исследования и их обсуждение

На основании результатов теоретического моделирования [19-21] структуры полностью упорядоченных одноступенчатых p-слойных структур фаз внедрения MC<sub>n</sub> (n = 2-24) могут быть описаны следующим образом (табл. 1) При описании структур упорядоченных твердых растворов кроме числа M-слоев, кода упаковки атомов M в слое и пространственной группы симметрии указаны метрические характеристики элементарных ячеек MC<sub>n</sub> относительно ячейки максимально заполненной структуры MC<sub>2</sub>

Таблица 1

№ п/п	Состав	р-слой- ность	Код упаковки	Пр. группа и число формульных единиц в эл. ячейке	Относительные метрические параметры элементарной ячейки	
0	MC <sub>2</sub>	1	αa	P6/mmm (1)	$a = a_{o}, c = c_{o}$	
1	MC	1	(αa)	P6/mmm (1)	$a = 3^{1/2} a_{0,2} c = c_0$	
2	MC <sub>6</sub>	2	(αβα)	$P6_3/mmc$ (4)	$a = 3^{1/2}a_0, c = 2c_0$	
3	MC <sub>6</sub>	3	(αβγα)	R 3m (3)	$a = 3^{1/2} a_{0,2} c = 3c_{0,2}$	
4	MC <sub>8</sub>	1	(aa)	P6/mmm (1)	$a = 2a_0, c = c_0$	
5	MC <sub>8</sub>	1	(aa)	Pmmm (1)	$a = 3^{1/2}a_0, b = 2a_0, c = c_0$	
6	MC <sub>8</sub>	2	(αγα)	Fmmm (4)	$a = 2a_{02}b = 3^{1/2}a_{02}c = 2c_{0}$	
7	MC <sub>8</sub>	3	(αβγα)	P6 <sub>2(4)</sub> 22 (3)	$a = 2a_0, c = 3c_0$	
8	MC <sub>8</sub>	4	(αβγδα)	Fddd (8)	$a = 2a_0, b = 2*3^{1/2}a_0, c = 4c_0$	
9	MC <sub>10</sub>	1	(aa)	Cmmm (2)	$a = 3^{1/2}a_0, b = 5a_0, c = c_0$	
10	MC <sub>10</sub>	4	(αβγδα)	$Pmn2_{1}(8)$	$a = 3^{1/2}a_0, b = 5a_0, c = 4c_0$	
11	MC <sub>12</sub>	1	(aa)	Pmmm (1)	$a = 3^{1/2}a_0, b = 3a_0, c = c_0$	
12	MC <sub>12</sub>	1	(aa)	P2/m (1)	$a = 2a_0, b = c_0, c = 7^{1/2}a_0, b = 101^{0}$	
13	MC <sub>12</sub>	4	(αβγδα)	P2 <sub>1</sub> (4)	$a = 2a_0, b = 4c_0, c = 7^{1/2}a_0, b = 101^0$	
14	MC <sub>12</sub>	4	(αβγδα)	$Pmn2_{1}(4)$	$a = 3^{1/2}a_0, b = 3a_0, c = 4c_0$	
15	MC <sub>14</sub>	1	( <i>a</i> a)	P6/m (1)	$a = 7^{1/2}a_0, c = c_0$	
16	MC <sub>14</sub>	2	(αγа)	P2 <sub>1</sub> /m (2)	$a = 7^{1/2}a_0, b = 7^{1/2}a_0, c = 2c_0, b = 120^0, $	
17	MC <sub>14</sub>	3	(αβγα)	$P3_{1(2)}(3)$	$a = 7^{1/2}a_0, c = 3c_0$	
18	MC <sub>14</sub>	4	(αβγδα)	$P2_{1}(4)$	$a = 7^{1/2}a_0, b = 4c_0, c = 19^{1/2}a_0, b = 90^0$	
19	MC <sub>18</sub>	1	(aa)	P6/mmm (1)	$a = 3a_0, c = c_0$	
20	MC <sub>18</sub>	1	(aa)	P2/m (1)	$a = 3a_0, b = c_0, c = 7^{1/2}a_0, b = 101^0$	
21	MC <sub>18</sub>	2	(αδa)	$P6_{3}/mmc$ (4);	$a = 3a_{0,2}c = 2c_{0,2}$	
22	MC <sub>18</sub>	3	(αδδα)	R 3m (3)	$a = 13^{1/2}a_0, c = 3c_0$	
23	MC <sub>18</sub>	4	(αδγδα)	C222 <sub>1</sub> (8)	$a = 3a_0, b = 3*3^{1/2}a_0, c = 4c_0$	
24	MC <sub>18</sub>	4	(αβγδα)	P2 <sub>1</sub> (4)	$a = 3a_0, b = 4c_0,c = 7^{1/2}a_0, b = 101^0$	

Описание возможных упорядоченных фаз внедрения состава МС

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ № 11, 2015

Для получения наиболее вероятных составов упорядоченных фаз внедрения  $MC_n$  с полученными выше структурами использовали геометрико-топологические критерии в виде 1,495 <sup>3</sup>  $K_M$  <sup>3</sup> 1,166. Кристаллохимическим анализом установлено, что наряду с известными составами  $MC_6$  (M – Li, Na) и  $MC_8$  (M – K, Rb, Cs) возможно существование одноступенчатых р-слойных структур для составов  $MC_{14}$  и  $MC_{18}$  (где M – Rb, Cs).

В полностью упорядоченных твердых растворах внедрения их структура может реализоваться в виде гомогенной структуры фазы [19], либо в виде «гетерогенной» структуры, состоящей из ориентированных определенным образом изоструктурных доменов [20]. В описании упорядоченных структур второго типа (табл.2) приведены коды упаковки М-слоев во всех доменах данной фазы, а также симметрия, которая должна наблюдаться в дифракционном эксперименте.

Отметим, что допущение возможности существования подобных 1, p-структур для составов  $MC_6$  и  $MC_8$  объясняет, почему в большинстве случаев для упорядоченных фаз внедрения  $M_x C (0, 1 < x < 0,5; M - щелоч$ ные металлы) экспериментально зафиксированы только гексагональные структуры.

#### Выводы

Методом структурного моделирования получены формально возможные 1,р-структуры упорядоченных фаз внедрения металла в гексагональный графит. Кристаллохимическим анализом установлено, что кроме известных одноступенчатых фаз внедрения состава MC<sub>6</sub> (M – Li, Na) и  $MC_8$  (M – K, Rb, Cs) в реальных системах М-С вероятно образование одноступенчатых структур для составов MC<sub>14</sub> и MC<sub>18</sub> (где М – Rb, Cs). Полученные теоретические данные по моделированию 1, р-структур фаз внедрения MC<sub>n</sub> (n = 2, 6, 8, 10, 12, 14, 18) могут быть использованы при интерпретации результатов рентгеноструктурных и электрохимических исследований угольных электродов химических источников тока.

#### Таблица 2

Состав	р-слой- ность и код упаковки слоев	Пр. груп- па и число формульных единиц в эл. ячейке	Относительные метриче- ские параметры эл. ячейки	Код упаковки слоев в доменах	Простр. группа
MC <sub>6</sub>	p=1, α	P6/mmm (z=1)	1M:1(a), 6C:6(k)	a+b+y	P6/mmm
MC <sub>6</sub>	p=2, αβ	$P6_{3}/mmc$ (z=4)	4M:2(a)+ 2(d), 24C:24(l)	ab+βg+ya	P6/mmm
MC <sub>6</sub>	p=3, αβg	R $\overline{3}$ m (z=3)	3M:3(a), 18C:18(h)	$\alpha\beta g + \alpha\gamma b$	P6/mmm
MC <sub>8</sub>	p=1, α	P6/mmm (z=1)	1M:1(a), 8C:2(d)+ 6(m)	$(\alpha+\beta+\gamma)+(\alpha+\beta+\delta)+(\alpha+\gamma+\delta)+(\beta+\gamma+\delta)$	P6/mmm
MC <sub>8</sub>	p=1, a	Pmmm (z=1)	1M:1(a), 8C:2(i)+2(l)+4(z)	$(\alpha+\beta+\gamma)+(\alpha+\beta+\delta)+(\alpha+\gamma+\delta)+(\beta+\gamma+\delta)$	P6/mmm
MC <sub>8</sub>	р=2, αγ	Fmmm (z=4)	4M:4(a), 32C:16(m)+ 16(k)	$ab+ad+ag+ \ \gamma b+\delta b+\delta \gamma$	P6/mmm
MC <sub>8</sub>	p=3, αβγ	P6 <sub>2(4)</sub> 22 (z=3)	3M:3(d), 24C:2*6(i)+2*6(j)	αβg+αβd+ αγd+αγb+ αδb+αδγ	P6/mmm
MC <sub>8</sub>	p=4, αβγd	Fddd (z=8)	8M:8(a), 64C:2*16(f)+32(h)	$\alpha\beta\gamma d+\alpha\beta\delta g+\alpha\gamma\delta b+\alpha\gamma\beta d+\alpha\delta\beta g+\alpha\delta\gamma b$	P6/mmm
MC <sub>10</sub>	p=1, α	Cmmm (z=2)	2M:2(a), 20C:4(h)+2*8(g)	a+b+g+δ	Cmmm
MC <sub>10</sub>	p=4, αβγδ	$Pmn2_{1}(z=8)$	8M:4*2(a), 80C:20*4(b)	$\alpha\beta\gamma d+lpha\beta\delta g+lpha\gamma\delta b+lpha\gamma\beta d+lpha\delta\beta g+lpha\delta\gamma\beta$	Cmmm
MC <sub>12</sub>	p=1, α	Pmmm (z=1)	$1M:1(a), \\12C:2(i)+2(l)+2*4(z)$	a+b+g+δ	Pmmm
MC <sub>12</sub>	p=1, α	P2/m (z=1)	1M:1(a), 12C:6*2(m)	a+b+g+δ	Pmmm
MC <sub>12</sub>	p=4, αβγδ	$P2_{1}(z=4)$	4M:2*2(a), 48C:24*2(a)	$\alpha\beta\gamma d+\alpha\beta\overline{\delta g+\alpha\gamma\delta b+\alpha\gamma\beta d+\alpha\delta\beta g+\alpha\delta\gamma\beta}$	Pmmm
MC <sub>12</sub>	p=4, αβγδ	Pmn2, (z=4)	4M:2*2(a), 48C:12*4(b)	αβγd+αβδg+αγδb+αγβd+αδβg+αδγβ	Pmmm

Описание некоторых возможных гомогенных и гетерогенных упорядоченных фаз внедрения состава MC<sub>n</sub>

#### Список литературы

1. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.

2. Семененко К.Н., Авдеев В.В., Мордкович 3.3. // Вестник МГУ, 1984. – Сер.2. Химия. – Т.25, № 5. – С.506-509.

3. Fischer J.E. Intercalation compounds: As overview  $\prime\prime$  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. Clarke R.// Phase Transform. Solids Symp. Maleme-Chania, Crete, June-July 1983, N.-Y., 1984. P.623.

6. Kamitakahara W.A., Zabel H.// Phys. Rev. B, 1985. V.32, N12. P.7817.

7. Woo K.C., Mertwoy H., Fischer J.E., et al // Phys. Rev. B, 1983. V.27, N12. P.7831.

8. Di Vincenzo D.P., Koch T.C.// Phys. Rev. B, 1984. V.30, N12. P.7092.

9. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: МГУ, 1987. – 275 с.

10. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорган. материалы. 1991. Т.27, №11. С.2356.

11. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорган. материалы, 1991. Т.27, №11. С.2386.

12. Ivanov V.V., Talanov V.M. // Phys. Stat. Sol.(a), 1990. V.122. P. K109.

13. Иванов В.В., Таланов В.М. // Неорган. материалы, 1992. – Т.28, №8. – С.1720.

14. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204с.

15. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – №1(20). – Часть 2. – С.32-33.

16. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. №1(20). – Часть2. – С.33-35.

17. Иванов В.В. // Успехи соврем. естествознания, 2014. –  $N_{\rm 2}.4.$  – C.102-104.

18. 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.

19. 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 ВИНИТИ 17.02.99, №518-В99.

20. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Иванов А.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 2. С.91-98.

21. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. -№8-1. – С.73-74.