Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LV, вып. 3, 1975 г.

ОБ ОСНОВНЫХ УСЛОВИЯХ МЕЖСЛОЙНОГО ВНЕДРЕНИЯ ПОСТОРОННИХ ВЕЩЕСТВ В УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И В СТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ ГРАФИТА

Доктор техн. наук М. Б. РАПОПОРТ,
А. Н. НАУМЧИК
(Ленинградский горный ин-т)

В начале пятидесятых годов впервые было установлено исключительное значение для металлургии алюминия своеобразного процесса внедрения щелочных металлов (и некоторых других веществ) в межслойное пространство углеграфитовых материалов [8—11]. В дальнейшем были определены основные закономерности указанного явления, зависящие от природы и свойств углеродных материалов, а также от условий, в которых протекает электролиз криолито-глиноземных расплавов. Внедрение результатов указанных работ в промышленность значительно увеличило срок службы алюминиевых электролизеров (в 1,5—2 раза), полностью предотвратило возможность повторения массовых аварийных отключений электролизеров.

Теоретические исследования и технические разработки определили ведущее положение отечественной науки в области коренного совершенствования катодной части алюминиевых электролизеров.

При изучении реакций образования ламеллярных соединений внедрения в углеграфитовые материалы возникал вопрос: могут ли внедряющиеся вещества подобным образом взаимодействовать и с другими материалами, обладающими структурой, кристаллографически подобной графиту. Изучение этой проблемы представляло научный интерес, поскольку позволяло уточнить факторы, которые определяют возможность межслойного внедрения посторонних веществ, и установить, являются ли углеграфитовые материалы единственными, воспринимающими вещества, внедряющиеся в межслойное пространство.

Вместе с тем указанное исследование имело и практическое значение в связи с проблемой замены углерода в алюминиевом электролизере другими огнеупорными и химически стойкими материалами (карбидами, нитридами, боридами и др.), некоторые из которых могли иметь слоистую структуру.

У различных углеграфитовых материалов наблюдается неодинаковое отношение к межслойному внедрению, что обусловлено степенью структурной упорядоченности.

Определение способности разных углеродных материалов воспринимать внедряющиеся в межслойное пространство реагенты явилось одним из важных разделов предыдущих исследований.

Наиболее существенным признаком, отражающим структурные различия углеродных материалов, может служить их отношение к процессу графитации. На основе современных представлений об этом процессе выявлена целесообразность разделения углеродных материалов на четыре группы (рис. 1).

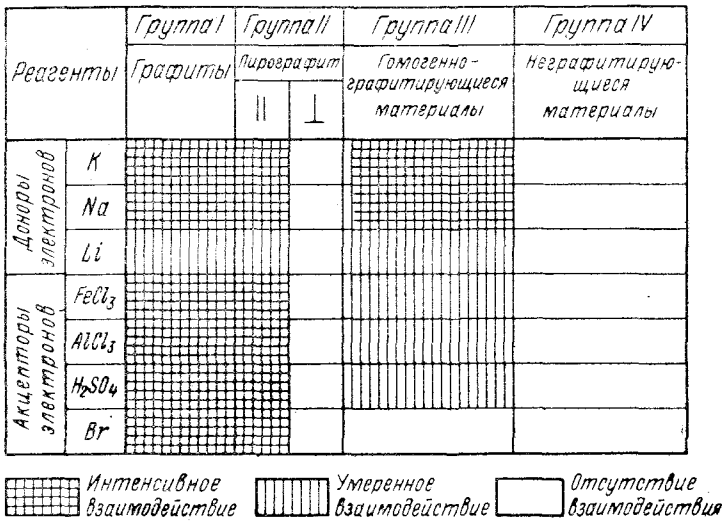


Рис. 1. Степень взаимодействия четырех групп углеродных материалов с внедряющимися веществами

Группу I составляют различные по происхождению поликристаллические графиты (природные и искусственные). При соответствующих условиях они взаимодействуют со всеми внедряющимися веществами с образованием межслойных соединений, причем интенсивней со всеми акцепторами электронов.

Группа II — пиролизный графит. Осаждение углеродных сеток параллельно поверхности субстрата обусловливает сильно выраженную анизотропию в химическом взаимодействии с внедряющимися веществами. В направлении, параллельном кристаллографической оси *a*, внедряющиеся реагенты раздвигают слои решетки. В направлении, перпендикулярном поверхности осаждения, межслойные соединения образоваться не могут и внедрение не наблюдается.

Группа III — нефтяной, пековый, литейный коксы и антрациты. При высокотемпературном нагреве графитируются гомогенно. Со щелочными металлами реагируют легко и достаточно полно. С веществами-акцепторами электронов взаимодействуют в небольшой степени. Различие во взаимодействии обусловлено низким уровнем Ферми. Бром в группу III вообще не внедряется.

Рентгеновские исследования показали, что несколько бóльшая структурная упорядоченность (рис. 2) обусловливает более легкое внедрение щелочных металлов в нефтяной и пековый коксы.

Большое прикладное значение имеет различие между нефтяным и пековым коксами и антрацитом при взаимодействии с щелочными металлами. Наибольшая деформация у нефтяного и пекового коксов сделала невозможным применение их для изготовления катодных блоков.

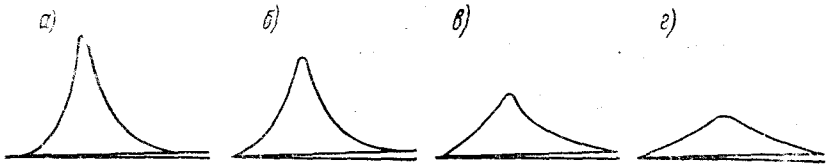


Рис. 2. Распределение интенсивности интерференционного максимума [002] для образцов группы III:
а — нефтяной кокс; *б* — пековый кокс; *в* — литейный кокс; *г* — термоантрацит

Группа IV — не поддающиеся гомогенной графитации разновидности углерода: каменные угли наиболее низкой степени метаморфизма, коксы из этих углей, древесный уголь, сахарный кокс и др. Углеродные материалы группы IV межслойных соединений внедрения не образуют.

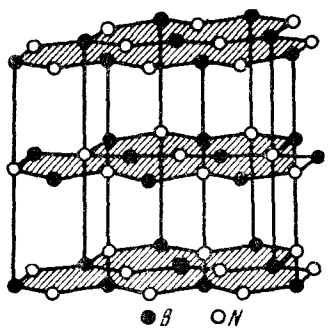


Рис. 3. Кристаллическая решетка нитрида бора

Наиболее близким кристаллографическим аналогом графита является нитрид бора. Его гексагональные плоские сетки заняты попеременно атомами бора и азота (рис. 3). Расстояния между плоскостями слоев и между атомами в слое у графита и у нитрида бора весьма близки (табл. 1). Сдвига в направлении оси *а* между соседними слоями у нитрида бора, в отличие от графита, нет. Атом бора одного слоя находится между атомами азота соседних слоев. Каждый атом бора окружен тремя атомами азота и, соответственно, атом азота окружен тремя атомами бора. Нитрид бора,

Таблица 1

Структура некоторых кристаллографических аналогов графита

Вещество	Сингония	Тип структуры	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å	
				a	*c*
Графит C	Гексагональная	C	$P6_3/mmc$	2,461	6,70
Нитрид бора BN	»	BN	$P6/mmc$	2,51	6,69
Дисульфит молибдена MoS_2	»	MoS_2	$P6_3/mmc$	3,15	12,30
Дисульфит вольфрама WS_2	»	MoS_2	$P6/mmc$	3,18	12,50

так же как графит, может служить высокотемпературным смазочным материалом. В определенных условиях для соединения бора и азота возможна не только слоистая решетка, но и тетраэдрическая, типа алмаза, обладающая большой твердостью (боразон). Все атомы при этом образуют локализованные σ-связи.

Основное различие между графитом и нитридом бора — в структуре связи. Три валентные электрона бора ($2S^2$ и $2P$) исчерпываются на связи с азотом. У атома азота ($2S^2$ и $2P$) расходуются на связь с бором три непарных *p*-электрона и остаются два парных *s*-электрона. В отличие от графита в структуре BN не остается свободных непарных

электронов. Это и определяет его свойства как изолятора [2]. Чем чище BN, тем более высоким электросопротивлением он обладает. Электрическое сопротивление BN оценивается в 10^{12}—10^{14} *ом·см*.

Согласно А. Ф. Иоффе [3], ширина запрещенной зоны в нитриде бора составляет 4,6 *эв*. Нитрид бора резко отличает от графита белый цвет (или даже прозрачность) кристаллов.

Указанные электронные свойства нитрида бора внушают сомнение в отношении его способности к межслойному внедрению посторонних веществ.

Другой группой веществ, структурно близких к графиту, являются дихалькогениды некоторых металлов, в частности, дисульфиды молибдена и вольфрама. Однако, если в нитриде бора оба составляющих его атома расположены в одном слое, то указанные сульфиды по существу сами являются слоистыми соединениями (рис. 4). Дисульфид молибдена также служит высокотемпературным смазочным материалом.

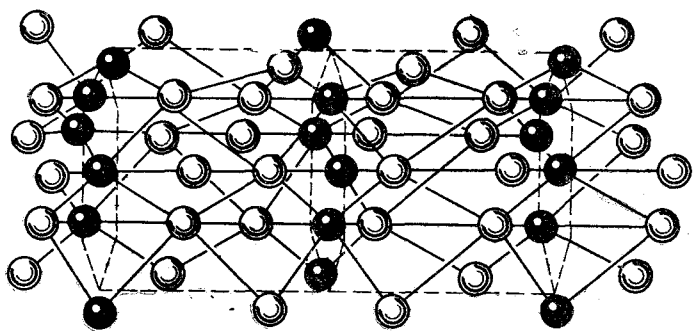


Рис. 4. Структурный тип MoS_2

Молибденит (MoS_2) образует пачки тройных слоев, широко разделенных (6,15 Å). Слой гексагонально расположенных атомов молибдена находится между двумя слоями также гексагонально расположенных атомов серы. Сила ковалентной связи внутри тройных слоев значительно больше, чем связи между двумя соседними тройными слоями [1]. Слоистую, близкую к MoS_2 структуру, имеет и WS_2 (тунгстенит), а также некоторые другие халькогениды металлов. При неконпланарном расположении атомов, составляющих дисульфид, двустороннее расположение атомов серы по отношению к металлу (наличие двух слоев серы между слоями металла) — важное условие для внедрения посторонних атомов (молекул). Очевидно, что внедрение между одним положительно заряженным слоем (Me^+) и одним отрицательным (X^-) не может состояться из электростатических соображений.

В дисульфиде поливалентный молибден находится в средней степени окисления — Mo^{IV}, следовательно, металл имеет определенное сродство к электрону. Не исключена возможность, что, переходя в более высокую степень окисления (при взаимодействии с веществом, обладающим высокой электроотрицательностью), молибденит может играть роль донора электронов.

Для образования ламеллярного соединения, при всей важности слоистой кристаллической структуры, необходима способность к переносу электронов, т. е. наличие, как и у графита, свободных (делокализованных) электронов.

Большой интерес представляют работы В. Рюдорфа и его сотрудников [13], которые исследовали внедрение в дисульфиды молибдена

и вольфрама щелочных металлов, а также кальция в растворе жидкого аммиака.

В разных соединениях на один моль дисульфида приходилось различное количество внедрившегося вещества.

В условиях выполнявшихся экспериментов [13] соединения с натрием и литием содержат аммиак, а с калием, рубидием и цезием — свободны от него (табл. 2).

Таблица 2

Состав соединений внедрения в MoS_2 и WS_2 [13]

Литий	Натрий	Калий	Рубидий	Цезий
$MoS_2Li_{1,1}(NH_3)_{0,6}$	$MoS_2Na_{0,8}(NH_3)_{0,2}$	$MoS_2K_{0,6}$	—	$MoS_2Cs_{0,5}$
$WS_2Li_{0,5}(NH_3)_{0,6}$	$WS_2Na_{0,6}(NH_3)_{0,1}$	$WS_2K_{0,45}$	$WS_2Rb_{0,5}$	$WS_2Cs_{0,45}$

Рентгеноструктурным исследованием установлено, что образовавшиеся межслойные соединения также имеют гексагональную структуру. При внедрении в дисульфиды увеличение межплоскостного расстояния сравнимо с увеличением при внедрении в графит. Так, при внедрении калия в графит межслойное расстояние возрастает на 2,05 Å, а при внедрении в дисульфиды на 1,98 Å; для натрия, соответственно, на 1,25 и 1,35 Å. Концентрация «тяжелых» щелочных металлов и аммиачных комплексов натрия и лития при внедрении в дисульфиды значительно выше, чем в соединениях внедрения в графит. Так, наиболее концентрированные соединения щелочных металлов в графите можно выразить формулой $Me_{0,125}$ C, а в дисульфидах концентрация металла достигает $Me_{0,5\div1,0}$ $Me'S_2$. Возможно, что здесь играют роль более обширные пространства между слоями, которые позволяют при плотном заполнении достичь более высокой концентрации внедряющегося металла.

По данным В. Рюдорфа [13], магнитные свойства межслойных соединений дисульфидов со щелочными металлами сходны с магнитными свойствами подобных соединений графита. Отмечается также, как и в случае углеграфитных межслойных соединений, высокая чувствительность рассматриваемых соединений к воздействию воздуха и воды.

Нами исследовалось воздействие паров калия, натрия, лития на образцы из дисульфида, молибдена и нитрида бора.

Образцы MoS_2 цилиндрической формы готовились из мелкочешуйчатого дисульфида молибдена методом прессования. Размеры цилиндрических образцов: диаметр 10,30 *мм*, высота от 11,00 до 11,60 *мм*; вес от 3,95 до 4,25 *г*. Пары щелочных металлов воздействовали в вакуумной трубчатой печи при остаточном давлении 0,03—0,04 *мм* рт. ст. Стальной тигелек для щелочного металла нагревался до 500° С, а стальная лодочка с образцом отдельным нагревателем нагревалась до заданной температуры (от 500 до 950° С). В зоне конденсации щелочных металлов устанавливались две стальные диафрагмы. Для предохранения фарфоровой трубы от действия щелочных металлов ее изолировали стальной трубой. Образец 30 *мин* выдерживался при заданной температуре под действием паров щелочных металлов. После этого нагрев прекращался и система постепенно охлаждалась до комнатной температуры.

По данным химических анализов определены расчетные формулы полученных продуктов. Результаты испытаний показали следующий

состав полученных продуктов и относительное изменение размеров образцов MoS_2 после обработки парами щелочных металлов:

Щелочной металл	Литий	Натрий	Калий
Эмпирическая формула продукта	$Li_{0,66}MoS_2$	$Na_{0,54}MoS_2$	$K_{0,45}MoS_2$
Относительное $\frac{\Delta H}{H_0} \cdot 10^2$ *	18,0—24,5	85,0—92,0	70—135,0
линейное увеличение $\frac{\Delta d}{d} \cdot 10^2$ *	1,5—3,0	16—26,0	18,0—42,0

* H_0 и d_0 — соответственно исходные высота и диаметр образца; ΔH и Δd — приращение этих размеров.

Наиболее сильно на размеры образцов воздействовали пары калия и в наименьшей степени пары лития (рис. 5). Таким образом, образцы MoS_2, так же как графит и другие углеродные материалы, сильнее деформируются под воздействием паров калия (ионный радиус внедряющегося калия равен 1,33 Å, натрия 0,98 Å и лития 0,68 Å).

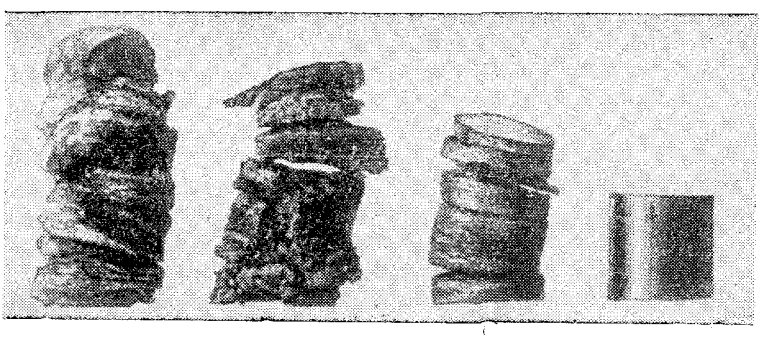


Рис. 5. Образцы дисульфида молибдена после обработки в парах щелочных металлов: слева направо K, Na, Li — образец после нагрева в вакууме без воздействия паров щелочных металлов

Экспериментально получено несколько меньшее внедрение, чем показано в работах Рюдорфа (табл. 2), отражающих внедрение комплексного иона. Результаты возрастания интенсивности внедрения щелочных металлов в дисульфид молибдена полностью согласуются с относительным рядом (литий → натрий → калий), установленным для углеграфитовых материалов.

Рентгеноструктурные исследования показали, что действие щелочных металлов на молибденит сопровождалось сильным разупорядочением исходной структуры, как и при внедрении в углеграфитовые материалы. Особенно сильная деструкция наблюдается при воздействии паров калия.

По сравнению с «холостыми» образцами MoS_2, которые нагревались при тех же условиях в вакууме, но без воздействия паров щелочных металлов (рис. 5), четко наблюдаются расслоения и деформация, степень которых зависит от температуры и ионного радиуса внедряющегося вещества.

В данном случае соотношения между степенью воздействия лития, калия и натрия на MoS_2 были такими же, как для углеграфитовых материалов. По отношению к щелочным металлам слоистые пакеты

дисульфида молибдена (по аналогии с графитом), по-видимому, действуют как акцепторы электронов.

Опыты показали, что щелочные металлы легко внедряются в дисульфид молибдена при условиях, аналогичных внедрению этих реагентов в углеграфитовые материалы.

Образцы MoS_2 испытывались не только при воздействии доноров электрона, но и в парах брома (акцептора электронов) при комнатной температуре. Во всех случаях происходило разбухание. В парах брома в течение двух часов высота образца увеличивалась на 7,0—12,0%, а диаметр на 1—1,5%. Увеличение веса образца составило около 10% по сравнению с исходным. Это примерно отвечает соединению $MoS_2Br_{0,2}$. При погружении образца в жидкий бром он полностью разрушался. Графит также значительно сильнее деформируется в жидком броме.

Таким образом, можно сделать вывод о подобии MoS_2 графиту в отношении взаимодействия при межслойном внедрении как с донорами электронов, так и с акцепторами.

Основной целью исследования нитрида бора было определение, достаточно ли полной аналогии кристаллической структуры нитрида бора и графита для образования соединения межслойного внедрения.

Применялись образцы, изготовленные в Институте материаловедения АН УССР, а также прессованные из порошка BN цилиндрические образцы диаметром 10,5 и высотой 11—12,5 *мм*. Методика исследования в основном такая же, как для дисульфида молибдена.

Результаты исследования образцов нитрида бора в парах лития, натрия и калия показали, что при температурных условиях, аналогичных создаваемым в опытах с MoS_2, форма и размеры образцов BN полностью сохранялись.

При более высоких температурах (800 и 900° С) было заметно очень слабое воздействие на образцы BN паров натрия и калия: потемнение наружного слоя на толщину 0,2 *мм*, увеличение высоты цилиндрика на 2% (увеличение веса составляло около 0,5% при действии натрия и $\sim$ 0,8% при действии калия). Сопоставление этих признаков с характером и размерами набухания и деформации образцов углеграфитовых материалов и MoS_2 не давало каких-либо оснований заключить, что щелочные металлы внедрялись в межслойное пространство нитрида бора. Температурная зависимость интенсивности воздействия Na и K, которая наблюдалась при испытании нитрида бора, также противоречит тому, что известно из обстоятельных исследований взаимодействия щелочных металлов и углеграфитовых материалов: при увеличении температуры степень деформации уменьшается. Не исключена возможность, что в какой-то степени протекает химическая реакция образования боридов или нитридов щелочных металлов.

Неожиданные результаты были получены при воздействии паров лития на нитрид бора. На углеграфитовые материалы действие лития минимально (по сравнению с натрием и калием), что объясняется наибольшей величиной потенциала ионизации лития по сравнению с другими щелочными металлами и наименьшим атомным радиусом *. Такое же положение занимает литий и в случае воздействия на дисульфид молибдена. Действие паров Li на нитрид бора дало несравнимо более разрушительные результаты, чем воздействие натрия и калия. При 800 и 900° С образцы BN сильно разрушались. Очевидно, при указанных температурах происходит химическое («обычное») взаимодействие ли-

* Потенциал ионизации у лития 5,39, натрия 5,13 и калия 4,33 *эв*.

тия с нитридом бора, отличающееся от реакции межслойного внедрения. Возможно, что образуются бориды или нитриды лития. Хорошо известно, что литий легко образует нитрид на воздухе с молекулярным азотом [7]. Вопрос о существовании боридов щелочных металлов не вполне ясен. Известны работы, в которых сообщается о получении продукта, содержащего 9,4% Li и 82,9% B, т. е. смеси бора и борида лития. О получении стабильных продуктов взаимодействия бора и лития сообщает Л. Я. Марковский [4]. Однако индивидуальных линий этого соединения на дебаеграммах не обнаружено. Рентгенограммы отвечают мелкокристаллическому бору. В. М. Михеева, Ф. Шамрай и Е. Я. Крылова [5] изучали восстановление B_2O_3 литием и получили продукт, содержащий, по мнению авторов, борид лития (LiB_6). Линии этого соединения на рентгенограмме также не обнаружены. Таким образом, еще четко не установлено, в каком виде содержится литий в боре (соединение или твердый раствор).

Не исключена возможность, что при воздействии паров лития на нитрид бора при 800—900° С образовывался боронитрид лития (Li_3BN_2). На существование этого соединения указывает Б. В. Некрасов [6]. Указанное соединение разлагается водой с выделением аммиака

$$Li_3BN_2 + 6H_2O = 3LiOH + B(OH)_3 + 2NH_3.$$

Это обстоятельство весьма существенно, так как в проведенных опытах только продукты воздействия лития на образцы нитрида бора четко отличались запахом аммиака.

Попытки Рюдорфа и его сотрудников [13] воспроизвести внедрение щелочных металлов в нитрид бора дали отрицательные результаты: решетка нитрида бора не расширялась.

В заключение следует отметить работу [12], в которой исследовалось внедрение жидкого хромил хлорида ($CrO_2 \cdot Cl_2$), показавшего способность образовывать межслойные соединения с графитом. Испытывались разные слоистые структуры: графит, нитрид бора, дисульфид молибдена и дисульфид вольфрама. Взаимодействие происходило с раствором $CrO_2 \cdot Cl_2$ в четыреххлористом углероде в герметичной аппаратуре. Наиболее интенсивно происходило внедрение в MoS_2, несколько меньше в WS_2, заметно слабее в графит и ничтожно мало — в нитрид бора (рис. 6). Такая небольшая степень поглощения в BN, не возрастающая со временем, объясняется скорее адсорбцией.

Наши экспериментальные исследования показали, что углеграфитовые материалы не являются единственными веществами, образующими межслойные соединения внедрения. По характеру взаимодействия с некоторыми внедряющимися в графит реагентами дихалькогениды MoS_2 и, по-видимому, некоторые другие вещества проявляют свойства, подобные углеграфитовым материалам.

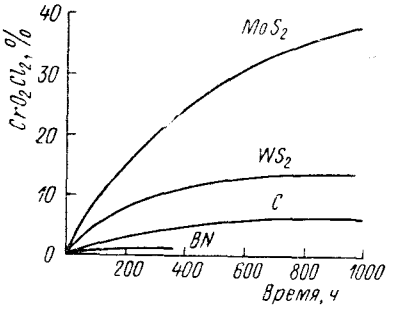


Рис. 6. Воздействие хромил хлорида ($CrO_2 \cdot Cl_2$) на слоистые вещества

Результаты исследований подтверждают необходимость сочетания слоистой кристаллической структуры и способности к обмену электронами для принятия в межслойное пространство веществ-доноров или акцепторов электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. МГУ, 1954.
2. Бор, его соединения и сплавы. АН УССР, 1960. Авт.: Л. Я. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко.
3. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. АН УССР, 1957.
4. Марковский Л. Я. Ю. Д. Кондрашев. О составе и свойствах боридов. «Неорганическая химия», 1957, № 2.
5. Михеев Б. И., Шамрай Ф. Е., Крылова Е. Я. Получение аморфного бора. «Неорганическая химия», 1957, № 2.
6. Некрасов С. В. Основы общей химии. «Химия», 1967.
7. Остроушко Ю. И. Литий, его химия и технология. Атомиздат, 1960.
8. Рапопорт М. Б. Повышение стойкости катодных блоков алюминиевых электролизеров. Тр. ВАМИ, т. 38, 1955.
9. Рапопорт М. Б. Процессы, протекающие на катоде алюминиевой ванны. «Кохасати Лапок», Будапешт, 1958, № 7.
10. Рапопорт М. Б. Исследование физико-химических процессов, протекающих в углеродистой подине. Сб. трудов семинара по электролизу алюминия. ЦНИИЦветмет, 1963.
11. Рапопорт М. Б. Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия. Цветметинформация, 1967.
12. Cannon P. J. de Chim. Phys., 58, 1961.
13. Rüdorff W., Sick H. Angew. Chem., 71, № 3, 1959.