

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.02.059>

УДК 661.666.233; 538.9; 539.26.

**О.І. Наконечна, Н.М. Білявина,
А.М. Курилюк, В.А. Макара**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: les@univ.kiev.ua

Отримання та кристалічна структура графіту, інтеркальованого нікелем

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.А. Макарою

Інтеркальований графітоподібний матеріал $C_{98}Ni$ отримано при термічному розпаді кубічного монокарбіду NiC , який попередньо було синтезовано методом механохімічного сплавлення вихідних компонентів шихти з подальшим компактуванням продукту синтезу методом холодного пресування. Показано, що виготовлений таким чином матеріал NiC під дією електронного променя поступово розширюється на дві окремі фази з утворенням збідненого на вуглець карбіду NiC_x та деякої графітоподібної фази. За даними рентгеноструктурного дослідження кристалічну структуру цієї графітоподібної фази складу $C_{98}Ni$ можна описати в рамках просторової групи $P-3m1$ (No. 164) ($a = 0,2464(1)$ нм, $c = 0,6768(2)$ нм) з частковим заповненням атомами нікелю одного з двох можливих міжвуглецевих шарів, які в структурі $C_{98}Ni$ децю гофруються. Показано, що отримана фаза $C_{98}Ni$ є інтеркальованим графітом, склад якого можна варіювати.

Ключові слова: інтеркальований графіт, кристалічна структура, електронно-променева дія, механохімічний синтез, рентгєнівська порошкова дифрактометрія.

В останній час на кафедрі фізики металів Київського національного університету імені Тараса Шевченка було успішно виконано цикл робіт з механохімічного синтезу подвійних карбідів d -перехідних металів. Зазначений синтез проводили у високоенергетичному планетарному млині з використанням порошоків d -металів і багат шарових вуглецевих нанотрубок або графіту як вуглецевої компоненти шихти. У результаті було синтезовано низку нанорозмірних порошоків відомих карбідів TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , TaC [1, 2], Mo_2C , W_2C , WC [2, 3], Fe_3C [2, 4], Co_3C [2, 5], а також вперше синтезовано новий кубічний карбід змінного складу NiC_x (33–50 ат. % C) [6–8]. Компактований порошок цього ГЦК карбіду NiC_x , що містив 33 або 50 ат. % C, було успішно апробовано як матеріал для нанесення з нього покриттів за електронно-променевою технологією. Було досліджено фазовий склад нанесених покриттів і показано, що отримані таким чином плівки мають високу адгезійну

Цитування: Наконечна О.І., Білявина Н.М., Курилюк А.М., Макара В.А. Отримання та кристалічна структура графіту, інтеркальованого нікелем. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2021. № 2. С. 59–64. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2021.02.059>

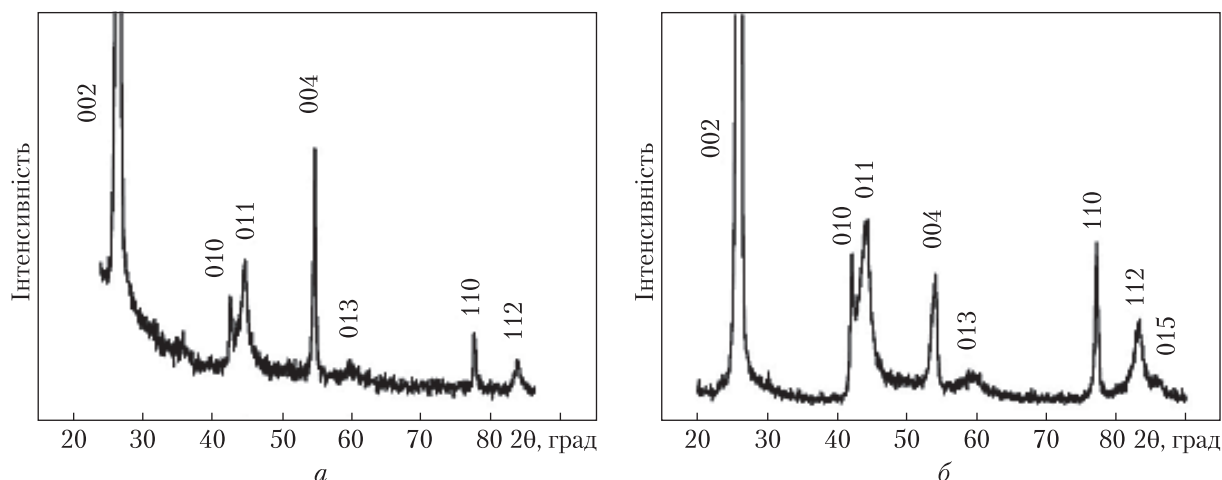


Рис. 1. Збільшені дифрактограми графіту спектральної чистоти (а) та інтеркальованого графіту (б)

здатність до застосованих підкладок (з кремнію або плавленого скла), високу стійкість до їх стирання, а також характеризуються високою термічною стабільністю при температурах до 850 °С [7, 8]. У ході робіт з нанесення покриттів нами було помічено, що під дією електронного променя вихідний матеріал NiC_x , що містив 50 ат. % С, поступово розшаровувався, завдяки чому залишок матеріалу в човнику-випарювачі містив дві окремі субстанції. Однією з цих субстанцій був збіднений на вуглець ГЦК карбід NiC_x , а іншою — начебто графіт, але цей “графіт” не був крихким і мав значно вищі, ніж графіт, значення параметрів кристалічної ґратки.

Враховуючи ці обставини, ми ставили за мету вивчення особливостей кристалічної структури графіту, який утворюється в процесі термічного розпаду кубічного карбіду NiC .

Кубічний карбід NiC отримували механохімічним сплавленням у високоенергетичному планетарному млині еквіатомних порошкових сумішей нікелю з вуглецевими нанотрубками або зі спектрально чистим графітом з подальшим компактуванням продуктів механохімічного синтезу методом холодного пресування при тиску 0,2 ГПа. Виготовлений таким чином матеріал було використано як мішень для нанесення з нього покриттів за електронно-променевою технологією [8]. На всіх технологічних етапах виготовлення матеріалу-мішені контроль його фазового складу здійснювали методом рентгенівської дифракції [8].

Залишок матеріалу в човнику-випарювачі досліджували за дифрактограмами, отриманими на рентгенівському апараті Shimadzu XRD-6000 (випромінювання CuK_{α} , кутовий інтервал зйомки 10–100°, крок сканування 0,05°, експозиція в кожній точці 3 с). Первинну обробку рентгенівських даних проводили методом повнопрофільного аналізу. Для фазового аналізу, уточнення параметрів кристалічної ґратки фазових складових, а також для тестування запропонованих моделей кристалічної структури та їх уточнення використовували оригінальний програмний пакет, який включає в себе повний комплекс процедур Рітвельда (докладно про методики рентгенівського дослідження йдеться на електронному ресурсі www.x-ray.univ.kiev.ua).

Результати рентгенівського фазового аналізу графітоподібної субстанції (ІГ), відібраної з човника-випарювача, свідчать про те, що дифрактограма цього матеріалу в цілому по-

дібна до дифрактограми, отриманої від вихідного графіту спектральної чистоти (рис. 1). Вона добре індексується в гексагональній сингонії, але має значно більші значення параметрів кристалічної ґратки. Так, уточнені нами параметри ґратки вихідного графіту спектральної чистоти становлять: $a = 0,2464(2)$ нм, $c = 0,6710(2)$ нм, тоді як параметри ґратки матеріалу ІГ: $a = 0,2464(2)$, $c = 0,6768(4)$. Тобто при незмінності параметра $a = 0,2464(2)$, який безпосередньо пов'язаний з міжатомними відстанями у вуглецевій сітці, параметр c , що характеризує відстані між цими сітками, зростає майже на 1 %.

Зважаючи на істотне збільшення параметра c ґратки графітоподібної фази (ІГ), сформованої в результаті термічного розпаду карбіду NiC, було зроблено припущення, що утворення цього матеріалу відбувається із зануренням атомів нікелю до кристалічної ґратки графіту. Так, за результатами розрахунку кристалічної структури графітоподібної фази ІГ у рамках просторової групи (ПГ) $R\bar{6}_3/mmc$ з розміщенням атомів вуглецю відповідно до їх розміщення в ґратці графіту (C в $2(b) 0 0 1/4$ та $C 2(c) 1/3 2/3 1/4$) фактор розбіжності був завеликим ($R_B > 0,09$), але його вдалося дещо знизити (до $R_B = 0,05$), розміщуючи додаткові атоми нікелю в положенні $2(a) 0 0 0$ цієї ПГ. Проте після прорахунку декількох тестових моделей, запропонованих для кристалічної структури графітоподібної фази ІГ, найкращий збіг між розрахованими та експериментальними значеннями інтенсивностей відбиттів дифрактограми було отримано для моделі, побудованої в рамках ромбоєдричної ПГ $R\bar{3}m1$ (табл. 1) з розміщенням атомів вуглецю в дещо гофрованих сітках з $z \approx 1/4$ та $\approx 3/4$, а атомів Ni — в одному з можливих проміжків між цими сітками. Результат розрахунку дифрактограми, виконаний для описаної в табл. 1 моделі, наведено в табл. 2. Слід також зазначити, що на відміну від дифрактограми зразка графіту спектральної чистоти, яка виявляє в ньому значну текстуру в напрямку (002), зразок інтеркальованого графіту не текстується, що опосередковано свідчить про різні властивості цих матеріалів.

Таким чином, під дією електронного променя ГЦК NiC розпадається з утворенням графітоподібної фази — інтеркальованого графіту, кристалічна структура якого (рис. 2) має певні характерні ознаки. По-перше, вуглецеві сітки в ній дещо гофровані, а по-друге — нікель розміщується лише в одному з двох можливих міжвуглецевих шарів. Наявність про-

Таблиця 1. Кристалографічні дані інтеркальованого графіту $C_{98}Ni$ (фаза ІГ)

Атом	Позиція	Заповнення	X	Y	Z
C(1)	2c	1,00(1)	0	0	0,228(3)
C(2)	2d	1,00(1)	0,333	0,667	0,250(1)
Ni	1a	0,076(2)	0	0	0
Просторова група			$P\bar{3}m1$ (No. 164)		
Параметри ґратки, нм			$a = 0,2464(1)$, $c = 0,6768(4)$		
Незалежні відбиття			19		
Температурна поправка, нм ²			$B = 2,47(1) \cdot 10^{-2}$		
Розрахований склад сполуки, ат. %			98,1(1) C + 1,9(1) Ni		
Фактор розбіжності			$R_B = 0,024$		

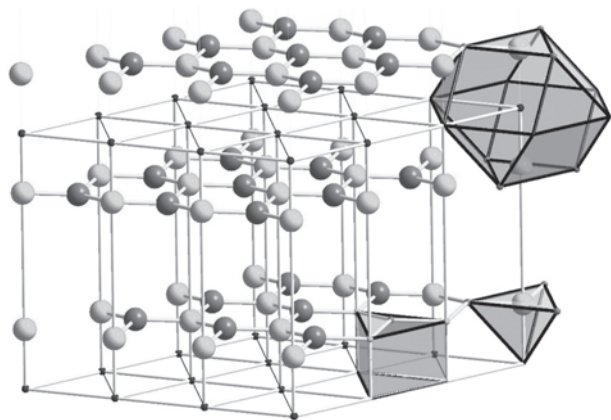


Рис. 2. Зображення кристалічної структури інтеркальованого графіту $C_{98}Ni$ та координаційні поліедри атомів. Світло-сірі кружки – атоми вуглецю в положенні 2(c), темно-сірі – атоми вуглецю в положенні 2(d), чорні кружки – атоми нікелю в положенні 1(a)

Таблиця 2. Розрахунок дифрактограми інтеркальованого графіту $C_{98}Ni$ (фаза II)

d , нм		I		h k l	d , нм		I		h k l
Розр.	Дослід	Розр.	Дослід		Розр.	Дослід	Розр.	Дослід	
0,3384	0,3389	1000	1000	0 0 2	0,1353	–	4	1	0 0 5
0,2256	–	2	1	0 0 3	0,1326	–	5	1	0 1 4
0,2134	0,2132	78	82	0 1 0	0,1326	–	5	1	0 1 –4
0,2035	0,2047	31	209	0 1 –1	0,1232	0,1232	47	47	1 1 0
0,2035	0,2047	181	209	0 1 1	0,1212	–	3	1	1 1 1
0,1805	–	4	1	0 1 2	0,1158	0,1158	41	65	1 1 2
0,1805	–	4	1	0 1 –2	0,1143	0,1143	20	65	0 1 5
0,1692	0,1692	71	67	0 0 4	0,1143	0,1143	0	65	0 1 –5
0,1550	0,1550	33	46	0 1 3	0,1128	0,1128	4	8	0 0 6
0,1550	0,1550	15	46	0 1 –3					

Таблиця 3. Міжатомні відстані в інтеркальованому графіті $C_{98}Ni$ (фаза II) та в графіті спектральної чистоти

Інтеркальований графіт $C_{98}Ni$, ПГ $P-3m1$ (No. 164), $a = 0,2464(1)$ нм, $c = 0,6768(2)$ нм		Графіт спектральної чистоти, ПГ $P6_3/mmc$ (No. 194), $a = 0,2464(2)$ нм, $c = 0,6710(2)$ нм	
Атом	Міжатомна відстань, нм	Атом	Міжатомна відстань, нм
C(1) – 3 C(2) – 1 Ni – 6 C(1)	0,1430 0,1543 0,2464	C(1) – 3 C(2) – 6 C(1)	0,1423 0,2464
C(2) – 3 C(1) – 3 Ni – 6 C(2)	0,1430 0,2211 0,2464	C(2) – 3 C(1) – 6 C(2)	0,1423 0,2464
Ni – 2 C(1) – 6 C(2) – 6Ni	0,1543 0,2211 0,2464		

шарків нікелю зумовлює збільшення періоду ґратки фази $C_{98}Ni$, а гофрованість вуглецевих сіток — до невеликого збільшення в них відстані між найближчими атомами (табл. 3).

Ретроспективний огляд наявних на сьогодні способів отримання інтекальованого графіту в даній роботі не проводиться. Зазначимо лише, що найбільш поширеним є спосіб отримання інтеркалянтів за умов взаємодії вуглецю з рідкими хімічними речовинами на кшталт H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, H_2SeO_4 та ін. Існують також способи отримання інтеркалянтів в умовах високого тиску та електролізу [9–11]. Проте спосіб отримання інтеркалянта $C_{98}Ni$ за рахунок фазових перетворень під час розпаду карбіду (температура розпаду $1336\text{ }^\circ\text{C}$), наскільки нам відомо, реалізовано вперше. Фізичні властивості даної фази на цей час широко досліджуються, і можна очікувати, що інтеркаляція графіту металічним нікелем дасть можливість покращити його механічні характеристики.

Таким чином, у роботі описаний спосіб отримання інтеркальованого нікелем графіту $C_{98}Ni$, а також наведено результати дослідження кристалічної структури цієї фази. Безперечно, що, змінюючи технологічні режими отримання даної фази, можна варіювати її склад, а отже, і фізико-хімічні властивості.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Nakonechna O.I., Belyavina N.N., Dashevskiy M.M., Titov Y.A. Room-temperature synthesis and characterization of the TiC, ZrC, HfC, VC, NbC and TaC powder monocarbides. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 2019. **7**, № 1. P. 113–120. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P113-120>
2. Nakonechna O.I., Dashevskiy M.M., Boshko O.I., Zavodyannyi V.V., Belyavina N.N. Effect of the carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of *d*-metal carbide nanopowders and nanocomposites. *Progr. Phys. Met.* 2019. **20**, № 1. P. 5–51. <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>
3. Nakonechna O., Dashevskiy M., Belyavina N. Synthesis of the WC and Mo_2C carbides by mechanical alloying of metal powder and carbon nanotubes. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2018. **40**, № 5. P. 637–648. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0637>
4. Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N., Dashevskiy M., Revo S. Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Adv. Powder Tech.* 2017. **28**, № 3. P. 964–972. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.12.026>
5. Nakonechna O.I., Dashevskiy M.M., Kurylyuk A.M., Belyavina N.N. Mechanochemical synthesis of Co_3C carbide with carbon nanotubes. *Phys. Chem. Solid State.* 2019. **20**, № 1. P. 13–17. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.13-17>
6. Наконечна О.І., Білявіна Н.М., Дашевський М.М., Курилюк А.М., Макара В.А. Механохімічний синтез карбіду NiC_x з дефектною структурою типу сфалериту. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2019. № 4. С. 50–56. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.050>
7. Наконечна О.І., Білявіна Н.М., Іваненко К.О., Курилюк А.М., Душейко М.Г., Макара В.А. Особливості формування фаз NiC_x ($x < 0,33$) за умов механохімічного легування сумішей Ni–ВНТ і Ni–графіт. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 3. С. 47–54. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.03.047>
8. Nakonechna O.I., Dusheiko M.G., Belyavina N.N., Kuryliuk A.M., Osipov A.S. Testing of electron beam technique for NiC coating deposition. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2020. **42**, № 12. P. 1659–1665. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1659>
9. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.* 1981. **30**, № 2. P. 139–326. <https://doi.org/10.1080/00018738100101367>
10. Celzard A., Marêché J.F., Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. *Progr. Mater. Sci.* 2005. **50**, № 1. P. 93–179. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.01.001>
11. Semimetals: 1. Graphite and its compounds: Brandt N.B., Chudinov S.M., Ponomarev Ya.G. (Eds.). New York: Elsevier, 2012. 510 p.

Надійшло до редакції 20.08.2020
Після доопрацювання — 21.01.2021

REFERENCES

1. Nakonechna, O.I., Belyavina, N.N., Dashevskiy, M.M. & Titov, Y.A. (2019). Room-temperature synthesis and characterization of the TiC, ZrC, HfC, VC, NbC and TaC powder monocarbides. *Fr.–Ukr. J. Chem.*, 7, No. 1, pp. 113-120. <https://doi.org/10.17721/fujcV7I1P113-120>
2. Nakonechna, O.I., Dashevskiy, M.M., Boshko, O.I., Zavodyannyi, V.V. & Belyavina, N. N. (2019). Effect of the carbon nanotubes on mechanochemical synthesis of *d*-metal carbide nanopowders and nanocomposites. *Progr. Phys. Met.*, 20, No. 1, pp. 5-51. <https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>
3. Nakonechna, O., Dashevskiy, M. & Belyavina, N. (2018). Synthesis of the WC and Mo₂C carbides by mechanical alloying of metal powder and carbon nanotubes. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 5, pp. 637-648. <https://doi.org/10.15407/mfint.40.05.0637>
4. Boshko, O., Nakonechna, O., Belyavina, N., Dashevskiy, M. & Revo, S. (2017). Nanocrystalline Fe–C composites obtained by mechanical alloying of iron and carbon nanotubes. *Adv. Powder Tech.*, 28, No. 3, pp. 964-972. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.12.026>
5. Nakonechna, O.I., Dashevski, M.M., Kurylyuk, A.M. & Bilyavyna, N.M. (2019). Mechanochemical synthesis of Co₃C carbide with carbon nanotubes. *Phys. Chem. Solid State*, 20, No. 1, pp. 13-17. <https://doi.org/10.15330/pcss.20.1.13-17>
6. Nakonechna, O.I., Belyavina, N.N., Dashevskiy, M.M., Kuryliuk, A.M. & Makara, V.A. (2019). Mechanochemical synthesis of NiC_x carbide with the sphalerite-type defect structure. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 4, pp. 50-56 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.04.050>
7. Nakonechna, O.I., Belyavina, N.N., Ivanenko, K.O., Kuryliuk, A.M., Ducheiko, M.G. & Makara, V.A. (2020). The features of NiC_x (*x* < 0.33) phase formation at the mechanochemical alloying of Ni–CNT and Ni–graphite mixtures. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 3, pp. 47-54 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.03.047>
8. Nakonechna, O.I., Dusheiko, M.G., Belyavina, N.N., Kuryliuk, A.M. & Osipov, A.S. (2020). Testing of electron beam technique for NiC coating deposition. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 12, pp. 1659-1665. <https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1659>
9. Dresselhaus, M.S. & Dresselhaus, G. (1981). Intercalation compounds of graphite. *Adv. Phys.*, 30, No. 2, pp. 139-326. <https://doi.org/10.1080/00018738100101367>
10. Celzard, A., Marêché, J.F. & Furdin, G. (2005). Modelling of exfoliated graphite. *Progr. Mater. Sci.*, 50, No. 1, pp. 93-179. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.01.001
11. Brandt, N.B., Chudinov, S.M. & Ponomarev, Y.G. (Eds.). (2012). *Semimetals: 1. Graphite and its compounds*. New York: Elsevier.

Received 20.08.2020

Revised version – 21.01.2021

O.I. Nakonechna, N.N. Belyavina,
A.M. Kurylyuk, V.A. Makara

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: les@univ.kiev.ua

OBTAINING AND CRYSTAL STRUCTURE
OF GRAPHITE INTERCALATED BY NICKEL

The intercalated graphite-like material C₉₈Ni is obtained by the thermal decomposition of cubic NiC monocarbide, which was previously synthesized by a mechanical alloying of the Ni–CNT or Ni–graphite charge with subsequent compaction of the synthesis product by cold pressing. It is shown that the NiC material obtained under the action of an electron beam gradually exfoliates into two separate phases with the formation of carbon-depleted NiC_x carbide and a graphite-like phase. According to X-ray diffraction studies, the crystal structure of this graphite-like phase of C₉₈Ni composition can be described within the space group *P-3m1* (No. 164) (*a* = 0.2464 (1) nm, *c* = 0.6768 (2) nm) with partial filling of Ni atoms of one of the two possible intercarbon layers, which are slightly rimped in the C₉₈Ni structure. It is shown that the obtained C₉₈Ni phase is an intercalated graphite, the composition of which can be varied.

Keywords: intercalated graphite, crystal structure, electron beam, mechanical alloying, X-ray powder diffraction.