

12. ТУ 26.8–00222226–007–2003. Нітрид бору. Технічні умови. – Запоріжжя: ВАТ «Запоріжський абразивний комбінат», 2003.
13. Марків В. Я, Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Конструкційні та функціональні матеріали «КФМ'97»: Тез. доп. Другої Міжнар. конф., Львів, 14–16 жовтня 1997 р. – Львів : НТШ, 1997. – С. 260–261.
14. Пат. 4580 Україна, МПК<sup>5</sup> C01 B21/064. Спосіб приготування шихти для одержання порошків кубічного нітриду бору / О. І. Боримський, В. М. Давіденко, В. С. Лисанов та ін. – Заявл. 16.01.90; Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7–1.
15. Пат. 5087 Україна, МПК<sup>2</sup> B01 J3/06. Пристрій для створення високого тиску і високої температури / О. Й. Прихна, О. І. Боримський, П. А. Нагорний. – Заявл. 06.12.76; Опубл. 28.12.94, Бюл. № 7–1.

Поступила 14.07.11

УДК 541.136

**В. Г. Луценко**, канд. техн. наук, **И. А. Боримский**, инж.

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫЙ НИТРИД БОРА**

*Исследована возможность прямой электрохимической интеркаляции лития в решетку hBN. Процесс осуществляли с использованием порошка hBN с электропроводящими нанокремнеземными покрытиями, полученными хлорированием нитрида бора хлорпроизводными метана. Интеркаляцию осуществляли при комнатной температуре из неводных электролитов, содержащих LiPF<sub>6</sub> или LiClO<sub>4</sub>. Установлено внедрение лития в нанокремнеземные покрытия, тогда как интеркаляция лития в решетку hBN в условиях эксперимента не происходила.*

**Ключевые слова:** литий, гексагональный нитрид бора (hBN), нанокремнезем, покрытие, электролит, решетка.

#### **Введение**

Образование интеркалированных соединений происходит посредством включения атомных или молекулярных слоев различных химических веществ, называемых интеркалянтами, между слоями высокоанизотропных слоевых структур, в которых энергия связи внутри плоскости слоя больше по сравнению с энергией связи между плоскостями. Наиболее известными примерами исходных соединений для интеркаляции являются графит и дихалькогениды переходных металлов.

Известно [1], что в межслоевое пространство графита можно внедрить несколько сотен различных химических реагентов, которые образуют многочисленные донорные или акцепторные интеркаляционные соединения. Наиболее изученные донорные соединения графита со щелочными металлами. Процесс интеркаляции последних осуществляют различными методами [1], среди которых, по-видимому, наиболее используемый электрохимический метод. Более того, электрохимическое циклическое внедрение лития в графит и последующая его деинтеркаляция является основой наиболее широко используемых в электронике литий-ионных аккумуляторов [1, 2].

Гексагональный нитрид бора (hBN) изоэлектронный с графитом и их структуры подобны за исключением разницы в упаковке слоев и частично ионного характера нитрида бора, что приводит к взаимодействию между слоями более сильному, нежели в случае графита [3]. Поэтому очень трудно получить любые интеркалированные соединения hBN [4].

Croft [5] сообщил о внедрении в hBN хлоридов переходных металлов, таких как FeCl<sub>3</sub>. Однако в [6] эти данные не были подтверждены.

Freeman and Larkindale [7] доложили об интеркаляции FeCl<sub>3</sub> в hBN, которая сопровождалась небольшим расширением межслоевого расстояния гексагонального BN и розовой окраской интеркалированных соединений. Однако в более подробном исследовании Ohashi and Shinjo [8]

установлено, что образование розовой окраски hBN при взаимодействии с FeCl<sub>3</sub> обусловлено не интеркаляцией, а поверхностным гидролизом, в результате которого образуется окрашенный FeOCl.

Изотермы Br<sub>2</sub>, ICl<sub>3</sub> и CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> на hBN показали неубедительную очевидность интеркаляции [9]. Возможное образование интеркалированных соединений hBN с Br<sub>2</sub> исследовано в [10]. Отмечено, что при взаимодействии не изменяется окраска нитрида бора и спектры ЭПР, а увеличение массы hBN составляет только несколько процентов.

О внедрении SF<sub>6</sub> в hBN сообщено в [11] и определено, что количество этого интеркалята в образуемых соединениях уменьшается в ряду графит→MoS<sub>2</sub>→hBN.

Достоверно установлено [3] образование твердого соединения голубого цвета (BN)<sub>-3</sub>SO<sub>3</sub>F (*a* = 0,25 нм, *c* = 0,802 нм), которое является температурно независимым парамагнетиком, в результате внедрения S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> в hBN при 20 °С. В этой же работе при внедрении в hBN как SbF<sub>5</sub> (взаимодействие смеси SbF<sub>5</sub>/F<sub>2</sub> с hBN), так и AsF<sub>5</sub> (взаимодействие AsF<sub>5</sub> с (BN)<sub>-3</sub>SO<sub>3</sub>F) получены голубые интеркалированные соединения, состав которых не установлен.

О восстановительной интеркаляции hBN щелочными металлами сообщили Mugia et al. [12], но их результаты не были подтверждены в [10].

Sakamoto et al. [10] при исследовании интеркаляции Cs в hBN не наблюдали голубое окрашивание, отмеченное в [12], но установили увеличение массы hBN на несколько процентов и значительное изменение сигнала ЭПР после реакции с Cs. Полученные результаты авторы объясняют реакцией между атомами цезия и спин-резонансными центрами (азотными вакансиями) в hBN.

Теоретическое исследование возможности интеркаляции hBN щелочными металлами, выполненное в рамках теории плотности функционала, показало, что щелочные интеркаляты нитрида бора нестабильны [4].

Таким образом, известные литературные данные [3–12] относительно интеркаляционных соединений hBN ограничены, весьма противоречивы и свидетельствуют о трудности, а зачастую и принципиальной невозможности синтеза соединений внедрения в hBN, аналоги которых легко образуют такие классические слоистые соединения, как графит и дисульфиды переходных металлов.

Исследована структура, состав и свойства только одного соединения внедрения в hBN – (BN)<sub>-3</sub>SO<sub>3</sub>F [3]. Получены интеркаляционные соединения, содержащие в межслоевом пространстве нитрида бора SF<sub>6</sub> [11], AsF<sub>5</sub> [3] и SbF<sub>5</sub> [3].

Достоверные сведения о возможности внедрения в hBN лития и других щелочных металлов отсутствуют.

Целью настоящей работы было исследование возможности интеркаляции и деинтеркаляции лития в hBN электрохимическим методом.

#### **Методика исследования**

Интеркаляция и деинтеркаляция лития в hBN электрохимическим методом проводились при реализации условий проведения процесса, аналогичных для обратимого внедрения лития в межслоевое пространство графита с образованием соединения C<sub>6</sub>Li.

С учетом принципиального различия электронных транспортных свойств графита (полуметалла) [1] и hBN (изолятора с прямой запрещенной зоной 5,9 эВ) [13], для реализации возможности применения электрохимического метода интеркаляции лития в межслоевое пространство нитрида бора на поверхность частиц hBN предварительно наносили токопроводящие углеродные покрытия различной толщины.

Наночуглеродные покрытия контролируемой толщины на поверхность частиц hBN наносили методом хлорирования с применением хлорпроизводных метана. Указанный метод впервые был предложен для конверсии ряда простых веществ и неорганических соединений в наночуглеродные фазы в работе [14].

Принципиальная возможность использования метода хлорирования хлорпроизводными метана для конверсии hBN в наночуглерод установлена в [15], а эффективность его применения для нанесения электропроводных покрытий наночуглерода на поверхность частиц Si и последующего электрохимического обратимого внедрения лития в кремний экспериментально подтверждена в [16, 17].

При выполнении работы использовали порошок hBN марки ГМ, изготавливаемый ОАО «Запорожский абразивный комбинат» по ТУ 26.8–00222226–007–2003.

Порошок hBN подвергали дополнительно очистке от В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> в растворе фтористоводородной кислоты с последующей отмывкой в дистиллированной воде и сушкой при 110 °С.

В качестве хлорирующего агента использовали  $\text{CCl}_4$  квалификации «чда». Процесс хлорирования проводили в кварцевой трубе, помещенной в трубчатую печь, в интервале температур 800–950 °С в течение 15–150 мин. В качестве разбавителя и газа-носителя использовали  $\text{Ar}$ , очищенный от влаги и кислорода.

Для определения степени конверсии образцов hBN в нанougлеродные фазы (в зависимости от температуры и времени хлорирования), а так же для получения образцов hBN с требуемой концентрацией углерода (т.е. с различной толщиной нанougлеродного покрытия) осуществляли: взвешивание образцов hBN до и после хлорирования; гравиметрическое измерение убыли массы образцов hBN с углеродным покрытием посредством отжига в среде воздуха при температуре 550–600 °С; определение концентрации углерода в образцах методом кулонометрического титрования  $\text{CO}_2$ , образующегося при высокотемпературном окислении образцов в кислороде.

Для исследования образцов использовали рентгеновскую дифракцию (дифрактометр ДРОН-2, излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) и сканирующую электронную микроскопию (электронный микроскоп BS-340).

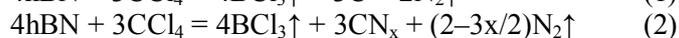
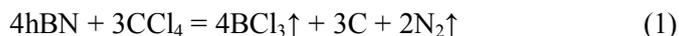
Гальваностатические характеристики образцов hBN, содержащих различную концентрацию нанougлерода в виде покрытия, снимали на потенциостате П–5848 и гальваностате с использованием модельной двухэлектродной ячейки.

Анодная полуячейка представляла собой исследуемый образец, спрессованный в форме тонкой пластинки с добавкой 5 % (по массе) ацетиленовой сажи, связкой и сетчатым токоподводом. Противозлектродом (и одновременно электродом сравнения) служил металлический литий. В качестве электролита использовали 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате и 1М раствор  $\text{LiClO}_4$  в пропиленкарбонате.

Полуэлементы циклировали 2 раза при напряжении от 0 до 2В при плотности тока 0,1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

#### Результаты и обсуждение

Реакции, протекавшие при хлорировании hBN тетрахлоридом углерода, приводили к конверсии нитрида углерода в нанougлеродные фазы [14, 15] согласно уравнениям:



Реакция хлорирования hBN протекала вследствие взаимодействия поверхности нитрида бора с парами  $\text{CCl}_4$  и приводила к послойному превращению hBN в нанougлерод. При этом не происходило изменение формы и размеров частиц hBN [15].

Поскольку объем образующихся на поверхности hBN фаз углерода был значительно меньше объема слоя прореагировавшего нитрида бора, то нанougлеродный слой был пористым (теоретическое значение пористости нанougлеродного слоя составляло 55–62 % (по объему) в зависимости от плотности нанougлеродных фаз) и ненапряженным. В результате через поры нанougлеродного слоя происходила диффузия паров  $\text{CCl}_4$  к поверхности hBN и обратная диффузия образующихся газообразных продуктов реакции ( $\text{BCl}_3$  и  $\text{N}_2$ ), что обуславливало практически линейную кинетику хлорирования hBN.

Процесс конверсии состоял в удалении из решетки hBN атомов бора виде  $\text{BCl}_3$  и атомов азота в виде  $\text{N}_2$  (см. уравнения (1) и (2)) и последующем встраивании в решетку нанougлеродной фазы или фаз.

Отметим, что образующаяся нанougлеродная фаза из-за послойного протекания процесса, изоструктурности и малого рассогласования решеточных параметров hBN и углерода стремится к кристаллографической ориентации с исходной фазой hBN (процесс близок к эпитаксиальному росту пленок методом CVD, но из-за пористости нанougлеродного слоя позволяет получать релаксированное покрытие), т.е. углеродное покрытие на поверхности частицы hBN в значительной мере текстурно и кристаллографически согласовано с исходной частицей hBN.

Отмеченное выше подтверждают данные рентгенофазового анализа, из которых следует, что относительное содержание разориентированных фаз углерода (гало с максимумом при углах отражения  $2\theta$ , равных ~12 и ~21°) и уширение профилей дифракции в образцах hBN с углеродными покрытиями практически такие же, как и в исходном образце hBN.

Удаление углеродного покрытия с поверхности частиц hBN посредством отжига в воздухе при 600 °С приводило к значительному увеличению толщины поверхностного слоя разориентированного hBN, что является подтверждением ориентировано сопряженного нанougлеродного слоя с поверхностью подложки – частиц hBN.

Следовательно, наноуглеродные покрытия, образующиеся на поверхности частиц hBN являются вполне удовлетворительным токоподводом для электрохимической интеркаляции частиц hBN литием.

Электрохимическое интеркалирование лития проводили на образцах hBN с различным содержанием наноуглеродной фазы (от 12 до 100 % (по массе)).

Для того, чтобы исключить возможное влияние различной степени графитизации наноуглерода на емкость лития, интеркалируемого в графит [1, 2, 18], покрытия на всех исследовавшихся образцах получали при одинаковой температуре, равной 840 °С, а изменяли только время хлорирования, что давало возможность получить образцы с различной концентрацией углеродных фаз (см. табл.).

**Таблица. Содержание углерода и емкость интеркалированных образцов hBN с углеродным покрытием**

№ образца	Концентрация углерода, % (по массе)	Емкость образца, интеркалированного Li, мАч/г, для цикла интеркаляции	
		1-й	2-й
1	12	15–25	15–20
2	25	48–55	45–52
3	100	220–245	210–240

Обратимая емкость образцов hBN с углеродными покрытиями, интеркалированных литием как в первом, так и во втором цикле интеркаляции, линейно зависит от концентрации наноуглеродных фаз в исследуемых образцах и имеет максимальную емкость 220–245 мАч/г для образцов, полностью превращенных в наноуглеродные фазы.

Теоретически возможная обратимая емкость интеркаляции лития в графит составляет 372 мАч/г (C<sub>6</sub>Li) [2]. Это однозначно свидетельствует о том, что электрохимическая интеркаляция hBN литием не происходит, а полученные значения обратимой емкости связаны только с внедрением лития в межслоевое пространство наноуглеродной фазы, которая является основной составляющей наноуглеродного покрытия на частицах hBN.

Полученные нами результаты согласуются с данными теоретических вычислений, и свидетельствуют о нестабильности соединений с интеркалированными в межслоевое пространство hBN щелочными металлами [4].

### Выводы

1. Хлорирование хлорпроизводными метана частиц гексагонального нитрида бора обеспечивает образование на их поверхности наноуглеродных электропроводных покрытий.
2. Электрохимическое интеркалирование гексагонального нитрида бора литием не происходит.

*Досліджена можливість прямої електрохімічної інтеркаляції літію в решітку hBN. Процес здійснювали з використанням порошку hBN із електропровідними нановуглецевим покриттями, отриманим хлоруванням нітриду бору хлорохідними метану. Інтеркаляцію здійснювали при кімнатній температурі з неводневих електролітів, які містили LiPF<sub>6</sub> або LiClO<sub>4</sub>. Встановлено впровадження літію в нановуглецеві покриття, тоді як інтеркаляції літію в решітку hBN в умовах експерименту не спостерігали.*

**Ключові слова:** літій, гексагональний нітрид бору (hBN), нановуглець, покриття, електроліт, ґратка.

*The opportunity of a straight line electrochemical intercalation lithium in a lattice hBN is investigated. Process carried out with use of a powder hBN with electrospending nanocarbon the coverings gained by chlorination of nitride of a boron nitride хлорпроизводными of methane. Intercalation carried out at a room temperature from not water electrolytes containing LiPF<sub>6</sub> or LiClO<sub>4</sub>. A heading lithium in nanocarbon coverings whereas интеркаляциии lithium in a lattice hBN in conditions of experiment did not occur is established.*

**Keywords:** lithium, hexagonal boron nitride (hBN), nanocarbon, covering, electrolyte, lattice.

### Литература

1. Dresselhaus M. S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // Advances in Physics. – 2002. – 51, N 1. – P. 1–186.

2. Wakihara M., Yamamoto O. Lithium Ion Batteries – Fundamentals and Performance. – New York : Wiley-VCH, 1998. – 247 p.
3. Shen C., Mayorga S. G., Biagioni R., Piskoti C., Ishigami M., Zettl A., Bartlett N. Intercalation of Hexagonal Boron Nitride by Strong Oxidizers and Evidence for the Metallic Nature of the Products // J. Solid State Chem. – 1999. – 147. – P. 7481.
4. Altintas B., Parlak C., Eryigit R., Bozkurt C. Intercalation of graphite and hexagonal boron nitride by lithium // The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems. – 2011. – 79, N 3. – P. 301–312.
5. Croft R. C. New molecular compounds of the layer lattice type. IV. New molecular compounds of boron nitride // Austral. J. Chem. – 1956. – 9, N 2. – P. 206–211.
6. Rudorff W., Stumpp E. // Naturforsch. – 1958. – 13b. – P. 459.
7. Freeman A. G., Larkindale J. P. Preparation, Mössbauer spectra, and structure of intercalation compounds of boron nitride with metal halides // J. Chem. Soc. A. – 1969. – 7. – P. 1397–1308.
8. Ohashi K., Shinjo T. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. – 1977. – 55. – P. 441.
9. Hooley J. C. Complexes between lamellar structures and bromine, iodine chloride, and chromyl chloride // Canad. J. Chem. – 1962. – 40. – P. 745–764.
10. Sakamoto M., Speck J. S., Dresselhaus M. S. Cesium and bromine doping into hexagonal boron nitride // J. Mater. Res. – 1986. – 1, N 5 – P. 685.
11. Vondrak J., Sedlarikova M., Liedermann K. The incorporation of SF<sub>6</sub> into graphite and other materials // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1998. – 63. – P. 57–63.
12. Mugiya C., Ohigashi N., Mori Y., Inokuchi H. Addition Compounds of Boron Nitride with Alkali Metals and Their Catalytic Activity. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1970. – 43. – P. 287.
13. Pacilé D., Meyer J. C., Girit C. Ö., Zettl A. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes // Appl. Phys. Lett. – 2008. – 92. – P. 133107 – 1–3.
14. Lutsenko V. G. Conversion of elemental substances and inorganic compounds to carbon nanostructures. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond (D. M. Gruen et al., Eds.) – 2005. – Vol. 192. – P. 289–298.
15. Боримский И. А., Луценко В. Г. Взаимодействие гексагонального и кубического нитрида бора с хлорпроизводными метана. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. трудов. – Вып. 8. – Киев : ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 189–192.
16. Kuksenko S. P., Lutsenko V. G. Li<sup>+</sup>-insertion into fractal Si – nanocarbon composite. // Theodor Grotthuss Electrochemical Conference : Book of abstracts. – Eds. J. Juodkazyte, A. Selskis, Vilnius, DABA, 2005. – P. 95.
17. Луценко В. Г., Пархоменко Н. И. Композиционный материал наноуглерод – фрактальный кремний для Li-ионных аккумуляторов. // Углеродные наноструктуры: Сб. научн. трудов. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2006. – С. 109–113.

Поступила 30.07.11

УДК 577.152.321

**И. В. Шугалей<sup>1</sup>, А. П. Возняковский<sup>2</sup>, доктора химических наук, М. Ф. Кудояров<sup>3</sup>, канд. техн. наук,  
З. В. Капитоненко<sup>1</sup>, канд. хим. наук**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(Технический университет), Россия

<sup>2</sup>ФГУП НИИСК им. Лебедева, Санкт Петербург, Россия

<sup>3</sup>ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия

## АНТИМИКРОБНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*Исследована возможность применения детонационных наноалмазов для мембран с активной поверхностью.*

**Ключевые слова:** детонационные наноалмазы, антимикробные системы, биологически активная поверхность.