

Д18-2012-102

О. В. Игнатенко¹, В. А. Комар¹, С. В. Леончик¹,
Н. А. Шемпель¹, А. Энгэ², А. Кантарагиу², М. В. Фронтасьева,
В. Н. Швецов

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК
НИТРИДОВ В СИСТЕМЕ Li–N
ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ СИНТЕЗА

Направлено в «Diamond and Related Materials»

¹Государственное научно-производственное объединение
«Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению», Минск

²Университет «Dunarea de Jos», Галац, Румыния

Игнатенко О. В. и др.

D18-2012-102

Изменение характеристик нитридов в системе Li–N
при различном давлении синтеза

При давлении азота от 1 до 10 атм были получены образцы нитрида лития в системе Li–N. Энергодисперсионные рентгеновские спектры образцов Li–N, подвергнутых разложению, показали, что нитрид лития превращается в карбонат с преобладающим содержанием углерода и кислорода. Во время получения нитрида лития при избыточном давлении азота образуется β -модификация, которая могла быть достигнута при давлении в 500 раз выше, что позволяет сделать предположение о создании минимального давления, необходимого для получения фазы высокого давления. Увеличение содержания углерода с ростом давления синтеза нитрида лития подтверждает изменение в стехиометрии его структуры, сформированной с высоким содержанием азота.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2012

Ignatenko O. V. et al.

D18-2012-102

Changes of Nitrides Characteristics in Li–N System Synthesized
at Different Pressures

Lithium nitride samples were obtained for the system Li–N at pressures of nitrogen from 1 to 10 atm. Energy-dispersive X-ray (EDX) spectrum of Li–N samples subjected to decomposition shows that lithium nitride turned into carbonate as evidenced by the predominant content of carbon and oxygen. Upon synthesis of lithium nitride at positive pressure of nitrogen, the β modification is formed that can be achieved at pressure 500 times higher, which allows one to suppose the minimum pressure required to create a high-pressure phase. The increase in carbon content with increasing synthesis pressure of lithium nitride confirms the change in stoichiometry of its structure formed with high nitrogen content.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид лития — единственный нитрид, который образуется при взаимодействии с азотом при комнатной температуре, увеличение температуры и давления ускоряет реакцию [1]. Из работы [2] известна диаграмма состояния системы Li–N (рис. 1), свидетельствующая о наличии только одного соединения — Li_3N .

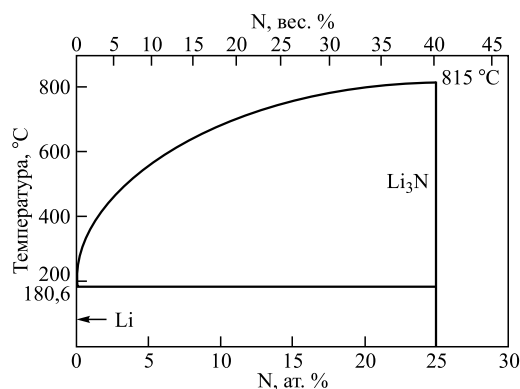


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Li–N [2]

Нитрид лития имеет две кристаллические модификации — α и β . α -модификация относится к пространственной группе $R\bar{6}/mmm$ и имеет параметры ячейки $a = 0,3655$ нм, $c = 0,3876$ нм. Кристаллическая структура этой модификации представлена двумя типами слоев: один состоит из Li_2N^- и имеет 6 координированных Li-центров; другой тип слоев — только из катионов лития. При давлении 0,5–0,6 ГПа α -модификация переходит в β с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$ и параметрами ячейки $a = 0,3579$ нм, $c = 0,6360$ нм. Твердый нитрид лития является ионным проводником и имеет самую высокую проводимость среди всех неорганических солей лития. Он изучается в качестве твердого электролита и анодного материала для использования в аккумуляторных батареях [3]. Получать его можно как прямой реакцией из элементов, так и косвенной, например, азот реагирует с литием, растворенным в жидком металлическом натрии [4].

Следует отметить, что нитрид лития является катализатором при образовании кубической модификации нитрида бора и оказывает существенное влияние на его структуру и характеристики [5, 6]. Вышеупомянутая фазовая диаграмма описывает поведение системы Li–N при атмосферном давлении. Информации о влиянии давления на характеристики данной системы в литературе в настоящее время практически нет. В связи с этим изучение характеристик нитридов в системе Li–N при различном давлении синтеза представляет собой особый интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Материалы и методы. Нитрид лития был получен следующим образом. Слитки металлического лития марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75) помещались в герметичный бокс, после чего проводился его продув аргоном (ГОСТ 10157-79). Далее с помощью растворителя марки «Нефрас С2-80» (ГОСТ 443-76) удалялась защитная парафиновая пленка с поверхности слитка, после чего вырубались образцы в виде параллелепипедов с линейными размерами $1 \times 1 \times 10$ см, $2 \times 2 \times 10$ см, $3 \times 3 \times 10$ см. Изготовленные образцы помещались в тигель из нержавеющей стали, который, в свою очередь, помещался в реактор. Реактор присоединялся к газонагнетающей системе. После соединения осуществлялась продувка реактора азотом (ГОСТ 9293-74) повышенной чистоты, по окончании которой реактор герметизировался, и производилось нагнетание давления до необходимых параметров. После выдержки в течение 15 мин включался нагрев, который осуществлялся до заданной температуры. Скорость нагрева варьировалась в диапазоне от 1 до 3 градусов в минуту. Образцы в системе Li–N получались в атмосфере азота при давлениях от 1 до 10 атм. После выдержки при данной температуре образцы охлаждались вместе с реактором, затем помещались в бокс. После продувки аргоном образцы извлекались из бокса, взвешивались и измельчались до размера зерна менее 1 мм. Полученные образцы исследовались с помощью рентгеноструктурного анализа.

Рентгеновский энергодисперсионный анализ и сканирующая электронная микроскопия. Образцы помещались на графитовые подложки как чистые кристаллы. Изображения поверхности и рентгеновские спектры были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 FEI с рентгеновской энергодисперсионной интегрированной системой анализа.

На рис. 2 приведен типичный спектр образца системы Li–N, подвергнутого разложению. Из данного спектра следует, что нитрид лития перешел в карбонат, о чем свидетельствует преимущественное содержание углерода и кислорода.

Образцы в виде порошка, полученные в системе Li–N при давлениях 1–10 атм, показаны на рис. 3–12.

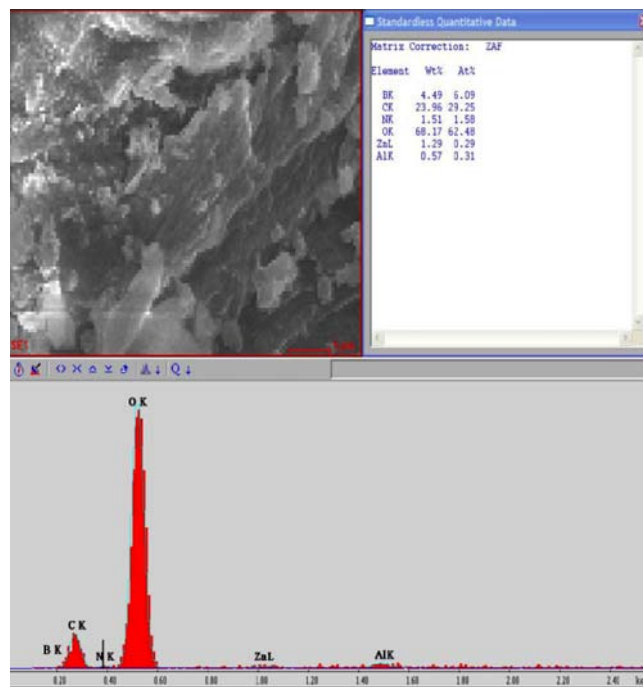


Рис. 2. Типичный EDX-спектр порошкового материала системы Li-N, полученный при давлении синтеза 7 атм, после разложения

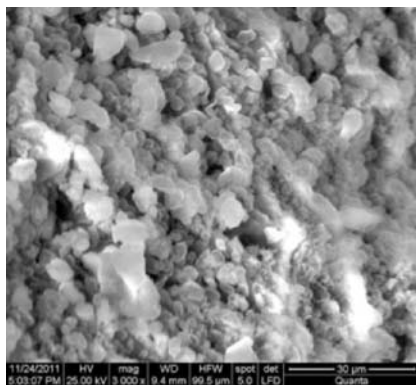


Рис. 3. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 1 атм

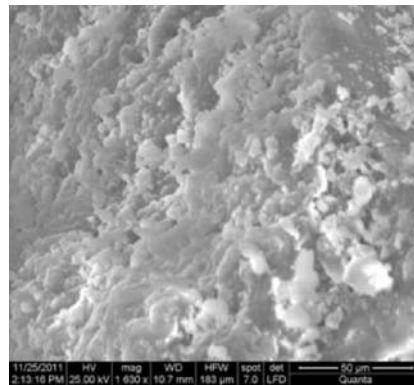


Рис. 4. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 2 атм

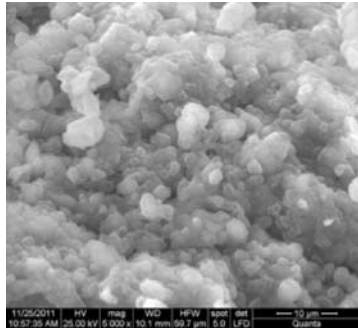


Рис. 5. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 3 атм

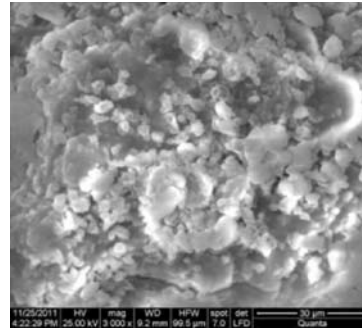


Рис. 6. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 4 атм

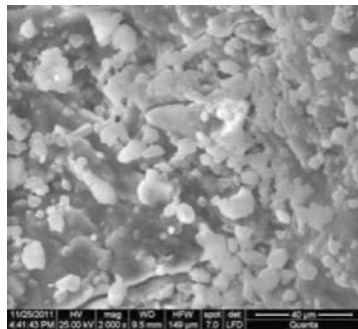


Рис. 7. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 5 атм

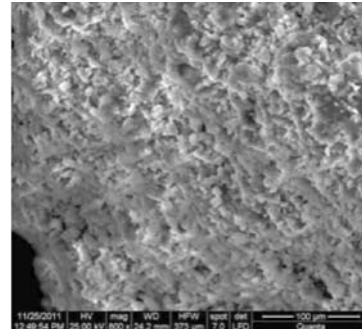


Рис. 8. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 6 атм

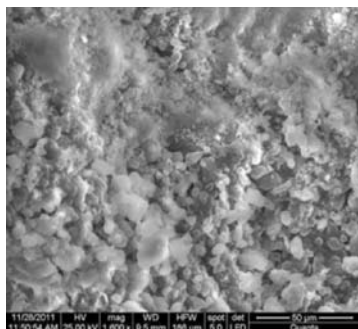


Рис. 9. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 7 атм

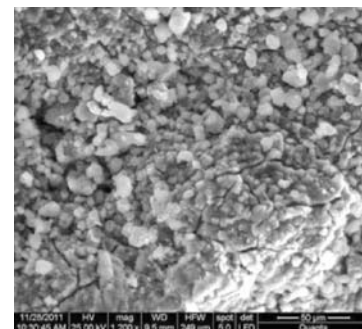


Рис. 10. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 8 атм

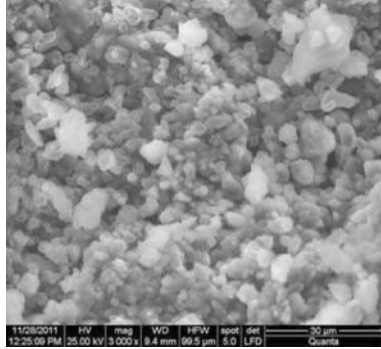


Рис. 11. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 9 атм

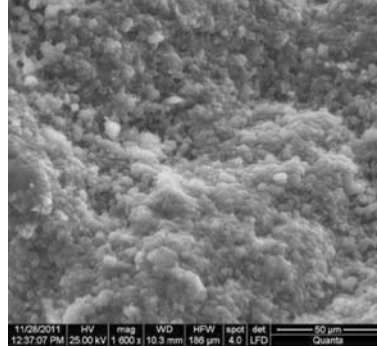


Рис. 12. Порошковые материалы системы Li-N, полученные при давлении синтеза 10 атм

На рис. 3–12 видно присутствие частиц неправильной формы, указывающих на высокую скорость реакции их образования. Необходимо отметить, что с ростом давления увеличивалось количество частиц малого размера.

Рентгеноструктурный анализ. Результаты рентгеноструктурного анализа, полученные с использованием дифрактометра ДРОН-3.0, представлены на рис. 13.

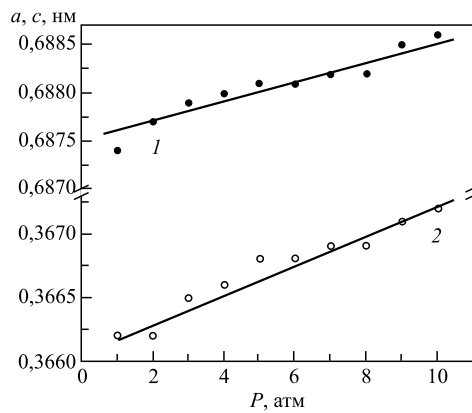


Рис. 13. Зависимость параметров кристаллической решетки нитрида лития a , c от давления азота при синтезе для скорости нагрева 3 градуса в минуту (кривые 1, 2)

Следует отметить, что полученные значения параметров кристаллической решетки находились в соответствии с опубликованными значениями для β -модификации Li_3N . Как указано в [3], переходы $\alpha \rightarrow \beta$ в нитриде лития происходят при давлениях 0,5–0,6 ГПа, но это не было достигнуто во

время синтеза (давление синтеза было около 1,012 МПа). Таким образом, можно сделать вывод о том, что формирование β -модификации происходит при более низком энергетическом потреблении, чем при ее преобразовании. Поэтому можно предположить, что для того, чтобы получить структуры высокого давления, в процессе формирования нет необходимости использовать давление фазового перехода, а прилагать давление, которое в 500 раз меньше. Как видно из результатов работы, изменение параметров кристаллической решетки имеет линейный характер, подобный поведению данного параметра в твердых растворах. Наиболее вероятно, что увеличение давления приводит к образованию структур, более насыщенных азотом. Разложение нитрида лития на воздухе было выполнено с целью определения содержания порошкового материала, содержащегося в продуктах реакции. На рис. 14 показана зависимость содержания углерода (1) и кислорода (2) в материалах в зависимости от давления синтеза.

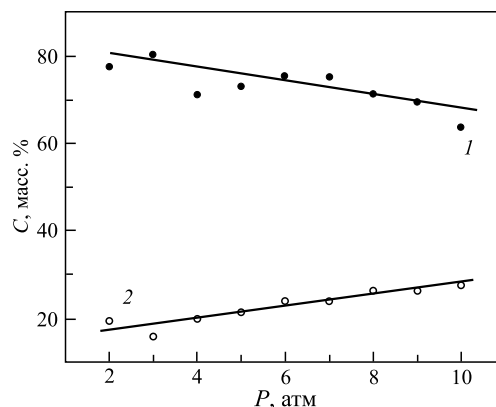


Рис. 14. Зависимость содержания углерода (1) и кислорода (2) после разложения от давления синтеза нитрида системы Li-N

Стандартный механизм разложения был следующим:

- 1) поглощение влаги из воздуха;
- 2) реакция $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{LiOH} + \text{NH}_3$;
- 3) поглощение поверхностью CO_2 ;
- 4) реакция $\text{LiOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты в достаточной степени подтверждают предложенный механизм с учетом того, что часть образованной воды испарилась и некоторая оставалась в кристаллической форме (соотношение углерода к кислороду — 1:3,5(4)).

Таким образом, увеличение содержания углерода с ростом давления синтеза нитрида лития подтверждает изменение в стехиометрии структуры (струк-

туры, сформированной с высоким содержанием азота). Сокращение содержания кислорода может быть показателем структурных превращений не только в приповерхностном слое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При получении нитридов лития при избыточном давлении азота формируется β -модификация, для перехода в которую требуется давления в 500 раз больше, что позволяет предположить наличие минимально необходимого давления для создания фаз высокого давления.

2. Увеличение давления азота в процессе формирования нитридов приводит к образованию структур с повышенным содержанием азота в объеме и с более мелким размером кристаллита.

Благодарности. Авторы выражают благодарность БРФФИ–ОИЯИ (договор № Ф011Д-001) и отмечают грант полномочного представителя Правительства Румынии в ОИЯИ (приказ по ОИЯИ № 81 от 06.02.2012, п. 49).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Döneges E.* Lithium Nitride // Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. 2nd edition / Ed. by G. Brauer. N. Y.: Acad. Press, 1963. V. 1. P. 984.
2. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем. В 3 т. Т. 3, кн. 1. М.: Машиностроение, 2000. С. 105.
3. US patent 4888258. 1989.
4. *Barker M. G. et al.* Novel Layered Lithium Nitridonickelates; Effect of Li Vacancy Concentration on N Coordination Geometry and Ni Oxidation State // Chem. Commun. 1999. V. 13. P. 1187–1188; doi:10.1039/a902962a.
5. *Шипило В. Б. и др.* Кристаллизация кубического BN в системе Li₃N–BN (4–10 мас. % Li₃N) // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 3. С. 310–314.
6. *Шипило В. Б. и др.* Влияние бора на процесс кристаллизации кубического BN в системе Li₃N–BN // Неорган. материалы. 2008. Т. 44, № 4. С. 469–473.

Получено 10 сентября 2012 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 13.11.2012.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,5. Уч.-изд. л. 0,65. Тираж 160 экз. Заказ № 57831.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/