

УДК 662.71/.74

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА И АНТРАЦИТА В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА ЛИТИЯ

© 2024 г. А. Н. Лопанов\*, Е. А. Фанина\*\*

ФГБОУ ВО Белгородский государственный технологический университет  
им. В.Г. Шухова, Белгород, 308012 Россия

\*e-mail: [alopanov@yandex.ru](mailto:alopanov@yandex.ru)

\*\*e-mail: [evgenia-@mail.ru](mailto:evgenia-@mail.ru)

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии проведены исследования смесей графита и антрацита с карбонатом лития в атмосфере аргона и на воздухе. Установлено, что в интервале температур 100–500°C в аргоне происходит более сильная потеря массы, чем на воздухе. Указанное явление обусловлено удалением соединений кислорода с углеродом. На воздухе происходят конкурирующие процессы – образование соединений кислорода с углеродом, углем и десорбция кислородсодержащих веществ. Проведено сопоставление тепловых эффектов по кривым ДСК и гравиметрии для систем графит – карбонат лития в аргоне, на воздухе. Установлено, что до 700°C в продуктах реакции мольное соотношение оксидов углерода (IV; II) можно оценить на уровне 10 : 1. Эндотермические эффекты плавления карбоната лития в атмосфере аргона для смесей графита и антрацита с карбонатом лития наблюдали при 732 и 727°C соответственно. На воздухе пики эндотермических эффектов не соответствуют кривым поглощения теплоты в аргоне. Даны наиболее вероятные объяснения наблюдаемых эффектов – наличием фаз карбоната и оксида лития; проявлением растянутого характера предпереходной области карбоната лития. Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии установлено, что выгорание углеродной фазы при 500°C в графите, антраците не приводит к существенному изменению межплоскостных расстояний в карбонате лития.

Ключевые слова: дифференциально-сканирующая калориметрия, антрацит, графит, карбонат лития, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0023117724010058 EDN: OPXUBM

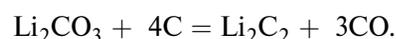
### ВВЕДЕНИЕ

Реакции между углеродными веществами и карбонатом лития имеют прикладное значение в химии, например при синтезе карбида лития [1], поэтому химические превращения углеродных материалов в присутствии карбоната лития исследовали неоднократно. Так, высокое качество антрацитов (низкая зольность) позволяет использовать его в значительно большей мере для получения таких продуктов как термоантрацит и карбидов различных металлов [2].

В конце XX–начале XXI века возрастает интерес к исследованию природы, механизма процессов взаимодействий в системе углерод–карбонат лития, что связано с созданием литий-углекислотных, литий-воздушных электрохимических систем [3–5]. Понимание процессов разложения карбоната лития в присутствии углерода является ключевым не только для улучшения характеристик литиевых аккумуляторов, но и для выясне-

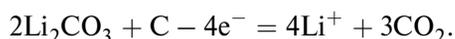
ния природы процессов, строения угольного вещества. Так,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  имеет низкую электрическую проводимость и в батареях  $\text{Li}-\text{O}_2$ –углерод происходят побочные реакции образования карбоната лития, поверхностных соединений углерода с кислородом, которые пассивируют поверхность электрода, что приводит к выходу электрохимической системы из строя [6]. Таким образом, авторы работы [7] называют карбонат лития на поверхности угольного электрода “ахиллесовой пятой” электрохимической системы.

Впервые реакцию между углеродом и карбонатом лития исследовал Муассан (Henri Moissan) в 1896 г., что отмечено в обзорных исследованиях [8], который нагревал смесь древесного угля и сахара, карбоната лития в электрической печи [9]. Формальную схему процесса с образованием оксида углерода (II) и карбида лития записывали в следующем виде:

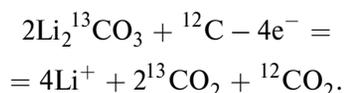


Указанная формальная схема представлена во многих изданиях и поисковых системах [10–13], но в монографии А.П. Александрова, посвященной атомному проекту СССР, в формальной схеме взаимодействия углерода и карбоната лития указано образование карбида лития и оксида углерода (IV) –  $\text{CO}_2$  [14]. Авторы подробно изучали реакцию и отметили, что вследствие неоднородности получаемых продуктов предпочтительнее синтез карбида лития при взаимодействии металлического лития с углеродными веществами. Дальнейшие исследования показали, что при температурах 800–900°C образуется целая гамма продуктов –  $\text{Li}_4\text{C}$ ,  $\text{Li}_6\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_8\text{C}_3$ ,  $\text{Li}_6\text{C}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{C}_5$ , и интеркаляционные соединения лития в графите  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{LiC}_{12}$  и  $\text{LiC}_{18}$  [15].

Выяснение природы взаимодействия графита с карбонатом лития проводили электрохимическими методами, снимая вольт-амперные кривые композитов в неводных растворителях [16]. Общая формальная схема полуреакции с потенциалом полувольтны 2.8 В представлена следующим уравнением:



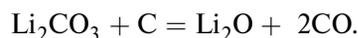
Применяя изотоп углерода  $^{13}\text{C}$ , входящего в карбонат лития, установили, что процесс взаимодействия может протекать достаточно сложно и зависит от соотношения карбоната лития и графита в системе:



Карбонат лития разлагается не только на углекислый газ, но происходит образование оксида углерода (II). Образующийся кислород (радикал кислорода “синглет”) в электрохимическом процессе атакует углеродный субстрат с образованием как углекислого газа, так и оксида углерода (II). В зависимости от соотношения углерода и карбоната лития изотопный состав оксида углерода (IV) может быть намного выше 2 : 1, потому что углерод  $^{12}\text{C}$  не превращается в достаточное количество

$^{12}\text{CO}_2$ . Следовательно, разложение  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в комбинации с графитом – достаточно сложный процесс и не всегда соответствует простой реакции со стехиометрическими числами 2 : 1.

В монографиях [10, 13], поисковых системах можно найти формальные схемы взаимодействия карбоната лития с углеродом (кокс), в которых показаны продукты реакции при 800°C – оксид лития и оксид углерода (II):



Анализируя результаты исследований, отметим, что выяснение природы взаимодействия углерода с карбонатом лития остаются предметом дискуссий вплоть до настоящего времени, поэтому указанные исследования актуальны. Несмотря на многочисленные работы по изучению реакций углерода с карбонатом лития, указанные процессы практически не исследованы методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Эти системы могут использоваться при создании композитов в энергетике и выяснении природы строения угольного вещества, поэтому цель работы – исследование взаимодействий графита, антрацита в присутствии карбоната лития методом ДСК при нагревании в атмосфере аргона и на воздухе.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали коллоидный графит “С-1”, низкотемпературный антрацит Донецкого бассейна, карбонат лития квалификации «химический чистый». Характеристики исследованных углеродных веществ представлены в табл. 1. Для проведения исследований смешивали порошки углей с карбонатом лития в соотношении 1 : 1 (мас.), средняя дисперсность карбоната лития и графита составляла 3–5 мкм, антрацита – 10–15 мкм.

Термический анализ (ДСК) проводили с помощью синхронного анализатора “STA 449 F1

Таблица 1. Физико-химические свойства исследованного угля и графита

Уголь, графит	Пласт, символ, марка угля, графита	Технический и элементный анализ*, %				
		Ас	Сг	Sc	Nг+ Oг	Hг
А	Фоминской, h8, шахта “Прогресс”, Торезантрацит	3.7	92	0.18	1.4	1.2
Графит	Завальевское месторождение, С-1	<0.1	99.1**	–	Остальное	–

\*Содержание углерода, серы, азота, водорода даны в пересчете на уголь без золы.

\*\* Заявлено производителем.

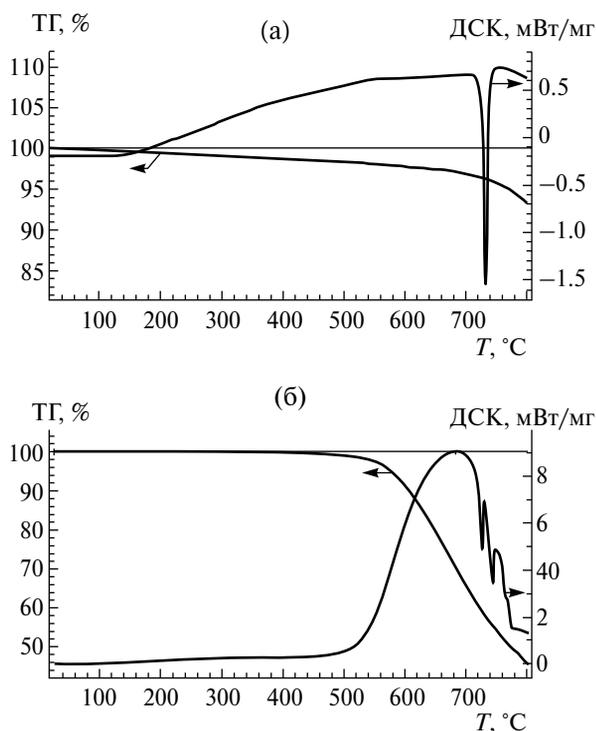


Рис. 1. Кривые ДСК графита и карбоната лития (1 : 1 мас.) в атмосфере аргона (а) и на воздухе (б).

*Jupiter*». Чувствительность прибора по гравиметрии (ТГ) составляла 0.025 мкг. Измерения проводили в атмосфере аргона и на воздухе в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии при скорости нагрева образцов 10°С/мин. Проводили коррекцию полученных кривых по ДСК и ТГ. При проведении коррекции в держателе образца находился тигель без вещества.

Изучение строения кристаллической решетки исходных веществ и углеродных материалов проводили с использованием дифрактометра «ДРОН-3» по методу порошковых дифрактограмм (метод Дебая–Шерера) в интервале двойных углов 4–56°. Обработка результатов производилась с помощью ЭВМ и программного обеспечения «*DifWin 1, PDWin*», пакета программ «*Crystallographica*».

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые ДСК графита и карбоната лития в атмосфере инертного газа аргона и на воздухе в интервале температур 20–800°С. Следует отметить отличия кривых потери массы от температуры (ТГ, %:  $T$ , °С) в атмосфере аргона и в присутствии кислорода воздуха в интервале температур 100–700°С. Учтем, что при

данных температурах карбонат лития практически не разлагается. Как правило, в аргоне происходит плавная потеря массы, достигающая 3–4 % при 700°С. На воздухе потеря массы образцов начинается с 500°С и при 800°С происходит полное выгорание графита. Остаточная масса достигает 45%, что позволяет сделать вывод – при 800°С около 5 мас. % карбоната лития разложилось при скорости нагрева 10°С/мин. Полученные результаты можно объяснить на основе исследований, в которых показано, что при термических превращениях углеродных веществ (графита, других углей) необходимо учитывать наличие кислорода в структуре углерода, как в виде соединений внедрения, так и адсорбированной форме (поверхностные функциональные группы различной природы) [17]. Согласно указанным исследованиям, производители различных товарных форм графита, указывая на содержание углерода 99–99.99 мас. %, не учитывают содержание кислорода, которое в зависимости от степени дисперсности графита может составлять 1–4 мас.%. В активированных углях содержание кислорода может превышать 10 мас. %. Таким образом, в атмосфере аргона происходит десорбция поверхностных функциональных групп и соединений внедрения, содержащих кислород. На воздухе происходят конкурирующие процессы – десорбция кислородных соединений углерода в виде оксидов и образование новых поверхностных и соединений внедрения графита и кислорода – поэтому потеря массы графита происходит при температурах свыше 500°С, когда начинает превалировать процесс сгорания углерода.

Для оценки природы веществ, образующихся при нагревании графита и карбоната лития в аргоне, провели анализ тепловых эффектов и сопоставили их с величинами потери массы графита. Так, количество теплоты, выделяющейся в интервале температур 200–700°С, равно 8.2 Дж (рис. 1). Потеря массы графита составила 0.27 мг ( $2.25 \cdot 10^{-5}$  моль). Энтальпия сгорания графита равна  $-393.51$  кДж/моль [18], поэтому при сгорании  $2.25 \cdot 10^{-5}$  моль графита должна выделиться теплота 8.8 Дж. Вероятно, некоторая часть продуктов реакции содержит примеси оксида углерода (II). Измеряя площадь кривых ДСК, определяя количество выделенной теплоты, можно рассчитать, что соотношение оксида углерода (IV) к оксиду углероду (II) находится на уровне 10 : 1 (моль).

При сгорании графита в смеси на воздухе в интервале температур 500–700°С масса сгоревшего графита составила 2.51 мг, поэтому, если проис-

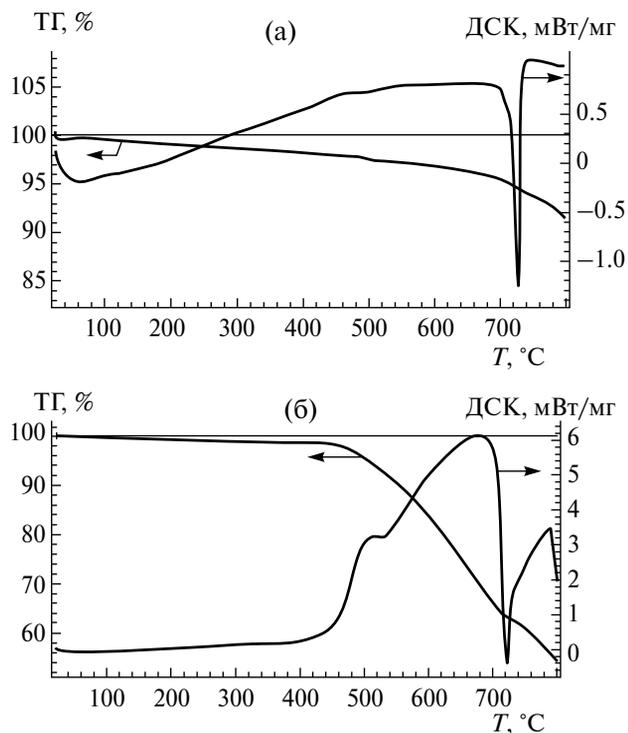


Рис. 2. Кривые ДСК антрацита и карбоната лития (1 : 1 мас.) в атмосфере аргона (а) и на воздухе (б).

ходит образование оксида углерода (IV), должна выделиться теплота 82.3 Дж. В действительности, выделилось 77.5 Дж, поэтому можно сделать вывод, что в продуктах реакции содержится оксид углерода (II). Примерное соотношение оксидов углерода оценивается на уровне 10 : 1, так же, как и в случае нагрева смеси в атмосфере аргона.

В атмосфере аргона для смеси графит–карбонат лития при температуре  $732^{\circ}\text{C}$  наблюдали

эндотермический эффект, сопровождающийся плавлением карбоната лития – смесь вспучивалась, началось разложение карбоната лития с образованием оксида углерода (IV). Температура плавления карбоната лития при  $735^{\circ}\text{C}$  отмечена в монографии [10]. Максимум теплоты сгорания графита наблюдали при температуре  $682^{\circ}\text{C}$ .

На воздухе, когда происходит интенсивное выгорание углерода, получен неожиданный результат – наблюдали два эндотермических эффекта при температурах  $725$ ;  $743^{\circ}\text{C}$ . Вероятно, указанные эндотермические эффекты соответствуют температуре плавления карбоната лития и последующим плавлениям образующегося оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$  в расплаве карбоната лития. Добавки оксида лития способствуют снижению температур плавления смеси, несмотря на высокую температуру плавления оксида лития –  $1570^{\circ}\text{C}$  [18]. Второе возможное объяснение эндотермических эффектов обусловлено наличием предпереходной области в карбонате лития [19]. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы процессы молекулярной релаксации в карбонате лития. Установлено, что в кристаллическом карбонате  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  структурный фазовый переход первого рода носит растянутый характер и на воздухе возможно плавление фазы предпереходной области.

Следует отметить, для более точного объяснения природы указанных эндотермических превращений необходимы дальнейшие исследования вследствие сложности протекающих процессов – в системе одновременно происходит выгорание графита с образованием оксидов

Таблица 2. Межатомные расстояния по рефлексам РФА в кристаллах карбоната лития и в смеси графит, антрацит–карбонат лития после прокаливании при  $500^{\circ}\text{C}$  в интервале двойных углов  $21^{\circ}$ – $50^{\circ}$

№	Межатомные расстояния, нм		
	карбонат лития	карбонат лития – графит	карбонат лития – антрацит
1	0.4181	0.4171	0.4175
2	0.3809	0.3605	0.3801
3	0.3043	0.3038	0.3042
4	0.2926	0.2926	0.2925
5	0.2823	0.2821	0.2823
6	0.2633	0.2632	0.2637
7	0.2495	0.2492	0.2493
8	0.2436	0.2437	0.2435
9	0.2281	0.2280	0.2280
10	0.2085	0.2035	0.2087
11	0.1871	0.1873	0.1870

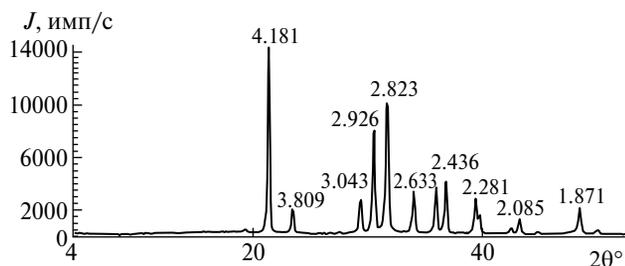


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма карбоната лития.

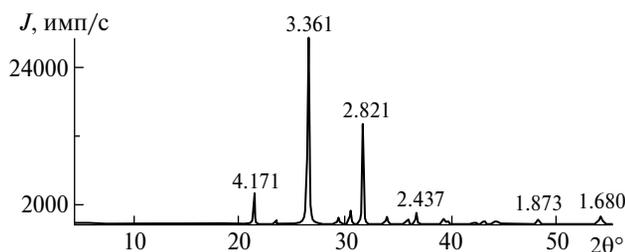


Рис. 4. Порошковая рентгеновская дифрактограмма смеси графита и карбоната лития ( $T = 500^\circ\text{C}$ ).

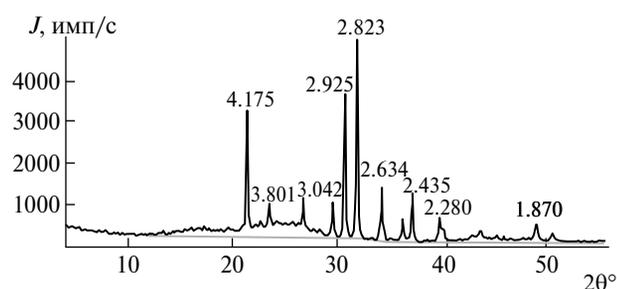


Рис. 5. Порошковая рентгеновская дифрактограмма смеси антрацита и карбоната лития ( $T = 500^\circ\text{C}$ ).

углерода, плавление карбоната лития, разложение карбоната лития.

Подобные результаты получены и для смесей антрацита и карбоната лития, рис. 2. В атмосфере аргона кривые потери массы – температура имеют более сильный наклон, что указывает на процессы десорбции соединений, содержащих кислород, но процесс осложняется выходом летучих продуктов.

В связи с выходом летучих продуктов при нагреве смеси антрацита и карбоната лития провести анализ теплоты выделения по компонентам крайне затруднительно – можно оценить только общие тепловые эффекты. Кривые ДСК имеют существенные отличия по природе процессов в атмосфере аргона и на воздухе, рис. 2. Так, если для смеси графит–карбонат лития в аргоне кри-

вая плавления карбоната лития (рис. 1, а) имеет симметричную форму, то для смеси антрацит–карбонат лития кривая ДСК имеет характерный изгиб при температуре  $705^\circ\text{C}$ , а максимум температуры плавления смещается в область более низкой температуры –  $727^\circ\text{C}$  (рис. 2, а). Возможно, наличие сгорающей органической компоненты способствует снижению температуры плавления и началу разложения карбоната лития, что отмечено в работе Муассана – он добавлял сахарозу в смесь древесного угля и карбоната лития при получении карбида металла [8]. В атмосфере кислорода воздуха можно выделить экзотермический пик выгорания органической фазы антрацита при  $516^\circ\text{C}$  – это соответствует потере массы около 8%. Далее происходит сгорание углеродной компоненты – экзотермический эффект при  $675^\circ\text{C}$ . Кривая плавления карбоната лития не симметрична и смещена в область более низкой температуры –  $722^\circ\text{C}$ . Если предположить наличие предпереходной области, то для смесей карбонат лития – антрацит растянутый характер предпереходной области обуславливает наличие двух эндотермических эффектов при  $722$ ;  $790^\circ\text{C}$ .

Как отмечено, начало потери массы смесей антрацита, графита с карбонатом лития наблюдали при температурах свыше  $500^\circ\text{C}$ , поэтому выдерживали смеси при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, снимали порошковые рентгеновские дифрактограммы (РФА). На рис. 3–5 приведены кривые РФА порошков карбоната лития, смеси графита, антрацита с карбонатом лития после температурной обработки  $500^\circ\text{C}$ .

Для карбоната лития набор сильных рефлексов на дифрактограмме образца соответствует карбонату лития с моноклинной структурой ( $a = 8.359 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.977 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.194 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.72^\circ$ ) по карточке базы данных PDF-2 [00-022-1141]. Межплоскостные расстояния в карбонате лития после прокаливания меняются незначительно, табл. 2. Наличие сильных рефлексов графита и слабых антрацита свидетельствует о присутствии указанных веществ, поэтому на кривых РФА возможно незначительное изменение межплоскостных расстояний.

## ВЫВОДЫ

Проведены термогравиметрические исследования смесей графита и антрацита с карбонатом лития в атмосфере аргона и на воздухе. В диапазоне температур  $100$ – $500^\circ\text{C}$  в аргоне происходит более сильная потеря массы, что обусловлено

удалением соединений кислорода с углеродом. На воздухе происходит образование соединений кислорода с углеродом и углем, а также десорбция кислородсодержащих веществ.

Проведено сравнение тепловых эффектов по ДСК для систем графит–карбонат лития в аргоне, на воздухе с результатами гравиметрии. Показано, что до 700°C в продуктах реакции мольное соотношение оксидов углерода CO<sub>2</sub>:CO можно оценить на уровне 10 : 1.

Установлены эндотермические эффекты плавления карбоната лития в атмосфере аргона для смесей графита и антрацита с карбонатом лития при 732°C; 727°C соответственно. На воздухе эндотермические эффекты наблюдали при 725, 743; 722, 790°C. Объяснения наблюдаемых эффектов заключаются в наличии фаз карбоната и оксида лития, а также проявлением растянутого характера предпереходной области карбоната лития.

С использованием метода порошковой рентгеновской дифрактометрии показано, что выгорание углеродной фазы при 500°C в графите, антраците не приводит к значительному изменению межплоскостных расстояний в карбонате лития.

Проект Пр7/22 в рамках реализации Программы развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2021–2030 гг. “Приоритет 2030”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я. Карбиды. М.: Металлургия. 1968. С. 65.
2. Дикопенко Е.Я., Козловский Е.Л. Минерально-сырьевая база углей Восточного Донбасса. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ. 2003. 264 с.
3. Kaufman L.A., McCloskey B.D. // Chem. Mater. 2021. V. 33. P. 4170.
4. Renfrew S.E. & McCloskey B.D. // J. Amer. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 17853.
5. Ottakam Thotiyl M.M., Freunberger S.A., Peng Z.Q., Bruce P.G. // J. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 494.
6. Jian Qin, Yan Liu, Xifei Li, Linlin Fan, Shufeng Li, Hirbod Maleki Kheimeh Sari and Jian Qin A. // Frontiers in Chemistry. 2019. V. 7. P. 15.
7. Zhiwei Zhao, Jun Huang, Zhangquan Peng. // Angew. Chem. Int. 2018. V. 57. P. 3874.
8. Abegg R., Auerbach F., Koppel I. // “Handbuch der inorganischen Chemie”. Verlag von S. Hirzel. 1908. V. 2. Pt. 1. P. 146.
9. Big Chemical Encyclopedia. [Электронный ресурс]. URL: [https://chempedia.info/info/lithium\\_carbide/](https://chempedia.info/info/lithium_carbide/). 2012. P. 77. (дата обращения: 27.06.2023).
10. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия. 1970. С. 45.
11. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии / Пер. с англ. К.А. Новосельцева; под ред. чл.-кор. АН СССР А.Ф. Капустинского. Москва: Изд-во иностр. лит., 1954. 422 с.
12. Неорганические синтезы. Сборник 1. Пер. с англ. Е.А. Терентьевой; под ред. Д.И. Рябчикова. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. 190 с.
13. Остроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. Литий, его химия и технология. М.: ИГУИАЭ, 1960. 200 с.
14. Александров А.П. // Физико-технические проблемы атомного проекта СССР. Собрание научных трудов в 5 томах. Изд-во: Наука, 2010. Т. 2. С. 285.
15. Ruschewitz U., Pottgen R. // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1999. V. 625. Issue 10. P. 1599.
16. Deqing Cao, Chuan Tan & Yuhui Chen // Nature Communications. 2022. V. 13. P. 3.
17. Лопанов А.Н., Фанина Е.А., Нестерова Н.В. // ХТТ. 2021. № 2. С. 42. <https://doi.org/10.31857/S0023117721020055>. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 2, p. 105. <https://doi.org/10.3103/S0361521921020051>]
18. Рабинович, В.А., Хавин, З.Я. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. Изд-во Химия. Ленингр. отд-е, 1978. 392 с.
19. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 755.

## Thermal Transformations of Graphite and Anthracite in the Presence of Lithium Carbonate

A. N. Lopanov\*, E. A. Fanina\*\*

*Shukhov BSTU, Belgorod, 308012 Russia*

*\*e-mail: alopanov@yandex.ru*

*\*\*e-mail: evgenia-@mail.ru*

The method of differential scanning calorimetry was used to study mixtures of graphite and anthracite with lithium carbonate in an argon atmosphere and in air. It was found that in the temperature range of 100–500°C, a stronger mass loss occurs in argon than in air. This phenomenon is caused by the removal of oxygen compounds with carbon. Competing processes take place in the air – the formation of oxygen compounds with carbon, coal and desorption of oxygen-containing substances. A comparison of thermal effects on the curves of DSC and gravimetry for graphite–lithium carbonate systems in argon, in air is carried out. It was found that up to 700°C in the reaction products, the molar ratio of carbon oxides (IV; II) can be estimated at 10 : 1. Endothermic effects of lithium carbonate melting in an argon atmosphere for mixtures of graphite and anthracite with lithium carbonate were observed at 732°C and 727°C, respectively. In air, the peaks of endothermic effects do not correspond to the heat absorption curves in argon. The most probable explanations of the observed effects are given – the presence of phases of carbonate and lithium oxide; the manifestation of the stretched nature of the pre-transition region of lithium carbonate. By the method of powder X-ray diffractometry, it was found that the burnout of the carbon phase at 500°C in graphite, anthracite does not lead to a significant change in the interplane distances in lithium carbonate.

*Keywords:* differential scanning calorimetry, anthracite, graphite, lithium carbonate, X-ray phase analysis