

Н.С. Саенко, А.М. Знатдинов

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ГРАФИТА – СТРУКТУРНЫХ БЛОКОВ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ПУТЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОФИЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

(Институт химии ДВО РАН)

e-mail: saenko@ich.dvo.ru

Размеры нанографитов – структурных блоков активированных углеродных волокон (АУВ) оценены без использования формулы Шеррера, путем компьютерного моделирования экспериментального профиля рентгеновской дифракции с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов. Расчет кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов был выполнен в терминах теории Уоррена – Боденштейна с учетом зависимости межатомных расстояний в нанографене от его размера. Приведены также данные исследований мотивов строения АУВ методами малоуглового рентгеновского и комбинационного рассеяний.

Ключевые слова: активированные углеродные волокна, нанографит, нанографен, рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния, малоугловое рентгеновское рассеяние

ВВЕДЕНИЕ

На многих объектах показано, что переход от их макроскопических к нанометрическим размерам приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и систем наночастиц [1–3]. В частности, это связано с тем, что при переходе к наноразмерным частицам существенно изменяется соотношение между количеством объемных и поверхностных атомов объекта. В результате, из-за сильного влияния поверхностных атомов электронное строение наноразмерной частицы и определяемые им эластические, тепловые, оптические, магнитные и другие свойства могут существенно отличаться от соответствующих характеристик ее объемного аналога. Из сказанного очевидно, что данные о размерах исследуемых частиц являются одними из ключевых в науке о наноматериалах.

Для оценки размеров наночастиц, наряду с техникой получения прямого изображения, например с помощью различных модификаций метода электронной микроскопии, широко используют и метод рентгеновской дифракции. Однако из-за малой длины когерентности и, обусловленного этим уширения и смещения брэгговских отражений, общепринятые методы рентгеноструктурного анализа применительно к порошкам и агломератам наночастиц не работают. Одним из перспективных способов оценки средних размеров наночастиц в порошках и агломератах является аппроксимация профиля рентгеновской дифракции таких систем с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных наночастиц.

Большое семейство агломератов наноразмерных частиц образуют активированные углеродные материалы, к которым относятся и хорошо известные активированные углеродные волокна (АУВ). В структурном отношении они представляют собой разупорядоченную в разной степени трехмерную сетку наноразмерных частиц графита (нанографитов) [4]. Целью настоящей работы является развитие методов определения размеров и некоторых структурных характеристик нанографитов – структурных блоков АУВ, путем компьютерного моделирования профиля их рентгеновской дифракции. Приводятся также данные о мотивах строения АУВ, найденные некоторыми другими физическими методами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе были использованы коммерческие полиакрилонитрильные АУВ с удельной поверхностью $\approx 2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Профили рентгеновской дифракции АУВ были записаны на приборе «D8 Advance» (фирма «Bruker», Германия) в установке Гобеля с источником излучения CuK_α ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$). Измерения проводились в угловом диапазоне 2θ от 2° до 90° с шагом $0,1^\circ$ и временем счета 5 с на шаг. Спектры комбинационного рассеяния АУВ были записаны на приборе «Vertex-70» (фирма «Bruker», Германия) с длиной волны лазерного возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ нм}$. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния были записаны на модифицированном дифрактометре «ДРОН-2.0».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным традиционного анализа профилей рентгеновской дифракции АУВ (рис. 1, профиль 1), с использованием условия Брэгга-Вульфа и формулы Шеррера [5], домены графита в изученных волокнах имеют нанометрические размеры как вдоль ($L_a = 2,56$ нм), так и перпендикулярно углеродным слоям ($L_c = 0,74$ нм) и состоят в среднем из 3 нанографенов, расстояние между которыми в различных образцах находится в интервале $0,37$ нм $< d_{002} < 0,405$ нм, т.е. всегда существенно больше расстояния между слоями углерода в макроскопическом упорядоченном графите ($d_{002} = 0,335$ нм). Проблема, однако, заключается в том, что согласно последним расчетам [6], значение численного коэффициента (K) в формуле Шеррера зависит от размеров частицы, причем особенно сильно эта зависимость проявляется для частиц нанометрического размера. Из сказанного очевидна необходимость развития методики оценки размеров частиц графита из анализа спектра рентгеновской дифракции их порошков или агломератов без использования выражения Шеррера.

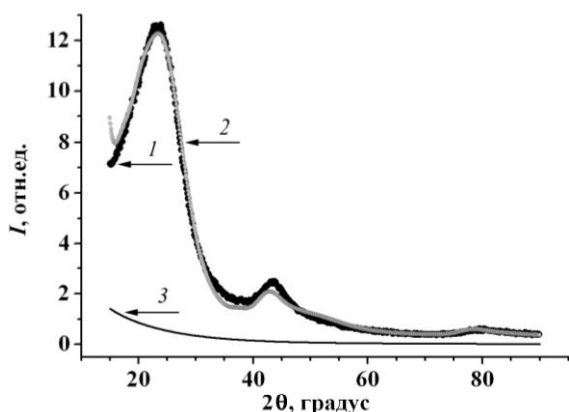


Рис. 1. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) профили рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон. Линия 3 – вклад аморфной фазы углерода в рассчитанный профиль

Fig. 1. Experimental (1) and simulated (2) X-ray diffraction profiles of activated carbon fibers. Line (3) is the contribution of amorphous carbon phase to the simulated profile

Для решения указанной выше задачи нами была развита методика аппроксимации экспериментального профиля рентгеновской дифракции трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов кривыми рентгеновского рассеяния модельных нанографитов. При вычислениях мы полагаем, что образец содержит набор нанографитов, отличающихся толщиной L_c (числом нанографеновых слоев M) и линейными размерами образующих их нанографенов L_a . В качестве моделей

нанографенов были использованы модели бензола и пирена. Возможный вклад в интенсивность рентгеновской дифракции аморфной фазы углерода был учтен путем включения в расчеты выражения, пропорционального квадрату атомного форм-фактора [7]. При этих условиях рентгеновская дифракция трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов описывается выражением:

$$I(s) = G(s) \left(\sum_{i=1}^q w_i (I_{\text{tot}}(s))_i + w_a f_c(s)^2 + \frac{w_b}{G(s)} \right), \quad (1)$$

где $(I_{\text{tot}}(s))_i = (I_{\text{coh}}(s) + I_{\text{inc}}(s))_i$ – полная интенсивность дифракции от i -го нанографита; $I_{\text{coh}}(s)$ – интенсивность когерентной компоненты рентгеновской дифракции; $I_{\text{inc}}(s)$ – интенсивность некогерентного рассеяния в приближении Хайджу (F. Hajdu) [8]; w_i – относительный вклад i -го нанографита в полную интенсивность; $q/2$ – число отличающихся размерами нанографитов в наборе с одним из двух выбранных моделей строения нанографенов; $f_c(s)^2$ – атомный форм-фактор углерода; w_a – доля аморфной фазы углерода; w_b – величина, учитывающая вклад возможного постоянного фона; $s = 2 \sin\theta/\lambda$ (λ – длина волны рентгеновского источника, θ – брэгговский угол). Функция $G(s)$ учитывает изменения интенсивности дифракции, обусловленные поглощением, поляризацией, а также фактором Лоренца.

В выражении (1) интенсивность когерентной компоненты рентгеновской дифракции трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов, каждый из которых состоит из M турбостратно упакованных слоев нанографена и содержит N идентичных атомов в слое, равна сумме слоевой и межслоевой компонент интенсивности [9]:

$$I_{\text{coh}}(s) = \frac{f(s)^2}{N} \left(N + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\sin(2psr_{ij})}{2psr_{ij}} \right) + \quad (2)$$

$$+ \frac{2f(s)^2}{N} \sum_{p=1}^{M-1} \left(1 - \frac{p}{M} \right) i(s, p),$$

где

$$i(s, p) = \frac{8}{p s a_0^2 \sqrt{3}} \int_{p d_{002}}^{\sqrt{L_a^2 + (p d_{002})^2}} \frac{\arccos(u) - u \sqrt{1-u^2}}{\text{cosec}(2psr)} dr, \quad (3)$$

$$u = \frac{\sqrt{r^2 - (p d_{002})^2}}{L_a}. \quad (4)$$

В выражениях (2, 3) r_{ij} – расстояние между атомами i и j , r – переменная интегрирования, равная расстоянию между элементами площади нанографенов в первом (внешнем) и p -ом слое

модельного нанографита [9]. Расстояния между атомами углерода, нужные для вычисления интенсивности, определялись с помощью эмпирического выражения, связывающего между собой межуглеродные расстояния в нанографене с его размерами [10]. Интервалы изменений L_a и M были выбраны с учетом данных традиционного анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ как: $0,23 \leq L_a \leq 5,1$ нм и $1 \leq M \leq 5$. Расчет полной интенсивности дифракции от модельных нанографитов был выполнен для значений d_{002} из интервала от 0,335 нм (межслоевое расстояние в макроскопическом упорядоченном графите) до 0,405 нм (максимальное межслоевое расстояние в изученных АУВ, найденное по традиционной методике) с шагом 0,005 нм. Для межслоевых расстояний из указанного интервала поиск минимального расхождения между рассчитанными с помощью выражений (1) и (2) и экспериментальными значениями интенсивности рентгеновской дифракции был выполнен методом наименьших квадратов путем вариации в выражении (1) параметров w_i , w_a и w_b . В результате было найдено, что контур с наименьшей суммой квадратов отвечает значению $d_{002} = 0,345$ нм (рис. 1, профиль 2). Для наборов модельных нанографитов этому значению межслоевого расстояния соответствуют средние арифметические взвешенные значения $L_a = 1,53$ нм и $L_c = 0,53$ нм. Как видим, значения структурных параметров нанографитов, найденные с помощью изложенной методики, заметно отличаются от вычисленных традиционным способом с использованием условия Брэгга – Вульфа и формулы Шеррера [5].

Расхождение между экспериментальным и расчетным профилями рентгеновской дифракции АУВ при $\theta < 20^\circ$ (рис. 1) обусловлено тем, что при этих углах имеют место значительные осцилляции интерференционной функции (1) для тонких модельных нанографитов. Амплитуды этих осцилляций уменьшаются при уменьшении интервала варьируемых значений L_c . При уменьшении θ растет также неучтенный в (1) вклад в интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния.

Спектр комбинационного рассеяния изученного АУВ после вычета фонового рассеяния можно представить в виде суммы трех лоренцианов (рис. 2), называемых в литературе G (1601 см^{-1}), D (1290 см^{-1}) и T (1220 см^{-1}) линиями [11, 12]. Отношение интегральных интенсивностей линий D и G больше 1. Известно [13–15], что спектр комбинационного рассеяния упорядоченного монокристаллического графита содержит только одиночную линию G ($\approx 1580 \text{ см}^{-1}$), обусловленную продольными и поперечными колебаниями атомов

углерода. В поликристаллическом графите происходит нарушение правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, их разупорядоченности и разного рода дефектов. Это приводит к появлению линии D, интегральная интенсивность которой увеличивается по мере увеличения степени разупорядочения углеродного материала, уменьшения размеров кристаллитов и увеличения количества дефектов [11]. Согласно [11], исходя из значения отношения интегральных интенсивностей линий D и G в изученном АУВ ($I_D/I_G > 1$), можно сделать вывод о присутствии в нем наноразмерных частиц графита. Об этом же свидетельствует и смещение линии G в изученном АУВ в высокочастотную область, а также ее заметное уширение по сравнению с монокристаллическим графитом [11, 16]. Наличие линии T в спектре комбинационного рассеяния углеродного материала обычно связывают с присутствием в нем связей sp^3 -типа [16] и/или графеновых слоев [17].

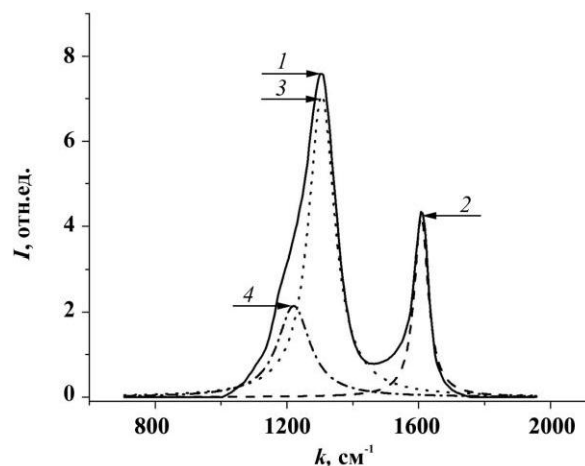


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния активированных углеродных волокон (1) и его разложение на три лоренциана G (2), D (3) и T (4)

Fig. 2. Raman spectrum of activated carbon fibers (1) and its deconvolution into three Lorentzians G (2), D (3), T (4)

Массовая функция распределения частиц по размерам $D(r)$, рассчитанная по кривым малоуглового рентгеновского рассеяния АУВ и нормированная на интенсивность первичного пучка, представлена на рис. 3. Как видим, в области малых неоднородностей присутствует единственный резко выраженный максимум при $\approx 1,1$ нм (рис. 3а). В области крупных неоднородностей дисперсная структура более сложная и имеет несколько максимумов, основной из которых наблюдается при ≈ 10 нм (рис. 3б). Эти данные указывают, что в изученных АУВ нанографиты отделены друг от друга порами, преимущественно, двух размеров: $\approx 1,1$ и ≈ 10 нм.

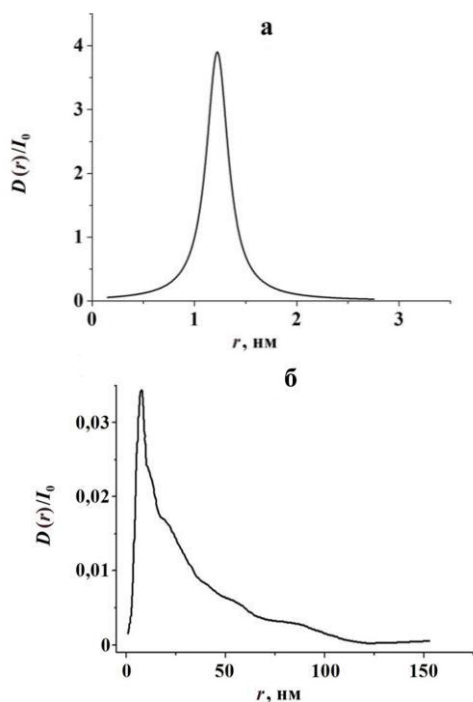


Рис. 3. Массовая функция распределения $D(r)$ в области наименьших (а) и наибольших (б) размеров неоднородностей в активированных углеродных волокнах по данным метода малоуглового рентгеновского рассеяния. I_0 – интенсивность первичного рентгеновского пучка

Fig. 3. The distribution function of the mass $D(r)$ for the areas of the smallest (a) and largest (b) sizes of inhomogeneities in activated carbon fibers on data of the low-angle X-ray scattering. I_0 is the intensity of the primary X-ray beam

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют, что в структурном аспекте АУВ представляют собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов, преимущественно с двумя типами наноразмерных пор между ними. В работе развита методика определения размеров нанографитов путем компьютерного моделирования экспериментального профиля рентгеновской дифракции с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов, рассчитанных в терминах теории Уоррена – Боденштейна

[9] с учетом зависимости межатомных расстояний в нанографене от его размера. Очевидным достоинством предложенной методики является возможность оценки размеров нанографитов в АУВ без использования формулы Шеррера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.12.3003 от 16.05.2011).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Burchell T.D.** Carbon materials for advanced technologies. Amsterdam: Elsevier Science. 1999. 558 p.
2. **Сергеев Г.Б.** Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с.; **Sergeev G.B.** Nanochemistry. M.: MGU. 2003. 288 p. (in Russian).
3. **Pool C.P., Owens F.J.** Introduction to nanotechnology. Hoboken: John Wiley & Sons. 2003. 400 p.
4. **Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.** Activated Carbon. London: Elsevier Science. 2006. 554 p.
5. **Langford J.L., Wilson A.J.C.** // J. Appl. Crystallogr. 1978. V. 11. N 2. P. 102-113.
6. **Fujimoto H.** // Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585-1592.
7. **Short M.A., Walker P.L.** // Carbon. 1963. V. 1. N 1. P. 3-9.
8. **Hajdu F.** // Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr. 1972. V. 28. N 3. P. 250-252.
9. **Warren B.E., Bodenstein P.** // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 2. P. 282-286.
10. **Беленков Е.А.** // Изв. ЧНЦ РАН. 1999. Вып. 2. С. 27-32; **Belenkov E.A.** // Izv. ChNTs RAN. 1999. N 2. P. 27-32 (in Russian).
11. **Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н.** // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 83-91; **Bukalov S.S., Mikhaliцыn L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N.** // Ros. Khim. Zhurn. 2006. V. 50. N 1. P. 83-91 (in Russian).
12. **Knight D.S., White W.B.** // J. Mater. Res. 1989. V. 4. N 2. P. 385-393.
13. **Tuinstra F., Koenig J.L.** // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 3. P. 1126-1130.
14. **Nemanich R.J., Solin S.A.** // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1979. V. 20. N 2. P. 392-401.
15. **Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L.** // Chem. Mater. 1979. V. 2. N 5. P. 557-563.
16. **Ferrari A.C., Robertson J.** // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 61. P. 14095-14107.
17. **Tan P.H., Dimovsky S., Gototsi Yu.** // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A. 2004. V. 362. N 184. P. 2289-2310.