

УДК 541.11:661.183

DOI: 10.15372/KhUR20170613

Дизайн упаковки углеродных слоев в высокопористом углеродном материале “Кемерит”

Д. Г. ЯКУБИК¹, А. А. МУЛЮКОВА², Ч. Н. БАРНАКОВ²

¹Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: den@kemsu.ru

²Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

(Поступила 01.10.17)

Аннотация

Рассмотрены структурные характеристики перспективного мезопористого материала “Кемерит” для создания ионисторов. Предложена модель расположения углеродных слоев, согласно которой трехмерно упорядоченные нанокристаллические домены представляют собой случайное наложение сильноизрезанных графеновых плоскостей. Проведено моделирование полученных структур методом молекулярной динамики. Установлено, что полученные результаты качественно совпадают с данными РФА и КР-спектроскопии.

Ключевые слова: высокопористые углеродные материалы, молекулярная динамика, нанокристаллические домены, структура

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пористые углеродные материалы (ПУМ) нашли широкое применение в качестве гемосорбентов [1], носителей катализаторов [2], материалов для электродов энергонакопительных устройств [3] и извлечения тяжелых металлов [4]. Для улучшения свойств высокопористых материалов необходимо исследование закономерностей формирования их структурных и текстурных параметров, влияющих на сорбционные и электрохимические свойства. Перспективным подходом для понимания процесса формирования текстуры и установления взаимосвязи между условиями проведения синтеза и структурой получаемых углеродных материалов является получение ПУМ из индивидуальных ароматических соединений. Исследование карбонизации веществ с известным со-

ставом и структурой может помочь в дальнейшем выяснить механизм образования текстуры ПУМ и синтезировать углеродные материалы с заранее заданными свойствами.

Таковыми материалами является группа высокопористых углеродных материалов с общим названием “Кемерит”, синтезированных в Институте углехимии и современного материаловедения ФИЦ угля и углехимии СО РАН (Кемерово) [5–8]. При карбонизации кислород- и азотсодержащих органических соединений (индивидуальных и в смеси) формируются микропористые ПУМ с высокой удельной поверхностью, а при добавлении в реакционную смесь фурфурола – мезопористые ПУМ.

В настоящей работе рассмотрены структурные характеристики мезопористых углеродных материалов, синтезированных из смеси “гидрохинон – фурфурол” (Kem-5 и Kem-6) и “фенол – фурфурол” (Kem-7 и Kem-8).

ТАБЛИЦА 1

Условия синтеза мезопористых углеродных материалов

Образцы	Соотношение прекурсоров, моль/моль	Условия синтеза
Кем-5	Гидрохинон + фурфурол (1 : 2)	$T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ мин}$
Кем-6	Гидрохинон + фурфурол (1 : 1)	$T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 60\text{ мин}$
Кем-7	Фенол + фурфурол (1 : 2)	$T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$
Кем-8	Фенол + фурфурол (1 : 1)	$T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$

Примечание. T – температура карбонизации, t – время карбонизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПУМ с развитой мезопористостью проводили в два этапа. Сначала исходные вещества (прекурсоры) смешивали с эквимольной смесью гидроксидов натрия и калия в соотношении 1 : 5 (по массе), полученную смесь подвергали плавлению при температуре $\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 ч. На втором этапе плав карбонизировали на воздухе при температуре $700\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение определенного времени (табл. 1). Полученный карбонизат промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили до постоянной массы при температуре $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5].

Регистрацию рентгенограмм проводили на дифрактометре HZG-4 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

Спектры КР получены на Раман-спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер с основной линией накачки 633 нм .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

Рефлексы ПУМ “Кемерит” сильно уширены, что указывает на высокую степень аморфности синтезированных углеродных материалов (рис. 1). Рефлекс 002 сдвинут в сто-

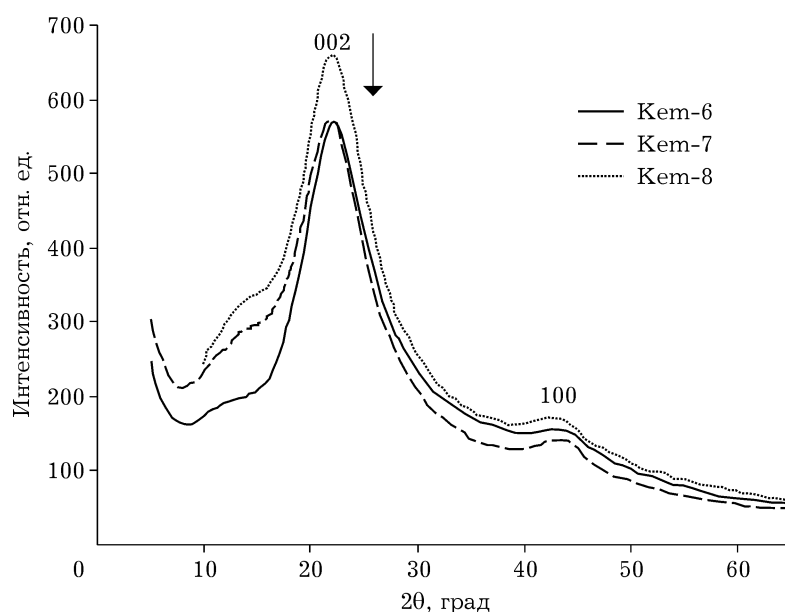


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ПУМ Кем-6, Кем-7, Кем-8 с развитой мезопористостью.

ТАБЛИЦА 2

Количество слоев N_l , межслоевое расстояние d_{002} и толщина кристаллита D многослойного графена [8, с изменениями]

N_l	d_{002} , Å	D , Å
3	3.664	7.327
4	3.474	40.422
5	3.426	13.704
6	3.420	17.100
7	3.414	20.484

рону малых углов ($\sim 22.5^\circ$) относительно рефлекса 002 ($\sim 26.5^\circ$) идеального графита, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния в ПУМ (3.95 Å) на 15–18 %. Кроме того, на рентгенограммах замечен слабо выраженный пик при 14° , свидетельствующий о наличии структур с межплоскостным расстоянием 6.61 Å .

Параметры, характеризующие пространственно-однородные области с графитоподобной структурой (домены), оценены по величине рефлексов 002 и 100 [8]: средний размер упорядоченных кристаллитов составляет 1.0–1.5 нм вдоль оси a и 1.0–1.2 нм вдоль оси c (три-четыре графеновых слоя).

Альтернативную оценку количества слоев в домене можно провести по величине межплоскостного расстояния вдоль оси c d_{002} .

В работе [9] приведены следующие данные по взаимосвязи d_{002} и числа слоев вдоль оси c N_l (табл. 2).

Взаимосвязь N_l и d_{002} можно аппроксимировать следующей формулой

$$N_l = -0.694 \ln \left(\frac{d_{002} - 3.414}{18.81} \right)$$

Подставляя в эту формулу экспериментальное значение d_{002} (3.95 Å), получаем, что среднее число слоев равно 2.5 (двух-трехслойная упаковка).

Спектроскопия комбинационного рассеяния

В спектрах КР исследованных образцов ПУМ в области $1000\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются две сильные линии (рис. 2). Линия G ($1580\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$) соответствует разрешенным колебаниям E_{2g} гексагональной решетки графита. Значительная интенсивность линии D ($1310\text{--}1340 \text{ см}^{-1}$), которая соответствует колебательной моде A_{1g} , запрещенной правилами отбора для идеального графита, свидетельствует о наличии большого числа структурных дефектов. Обе линии относятся к sp^2 -гибридизированному углероду [10]. Кроме того, асимметрия D-линии отражает наличие в области $1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ слабой линии, соответствующей рассеянию на колебаниях sp^3 -гибридизованного углерода (T-линия) [10].

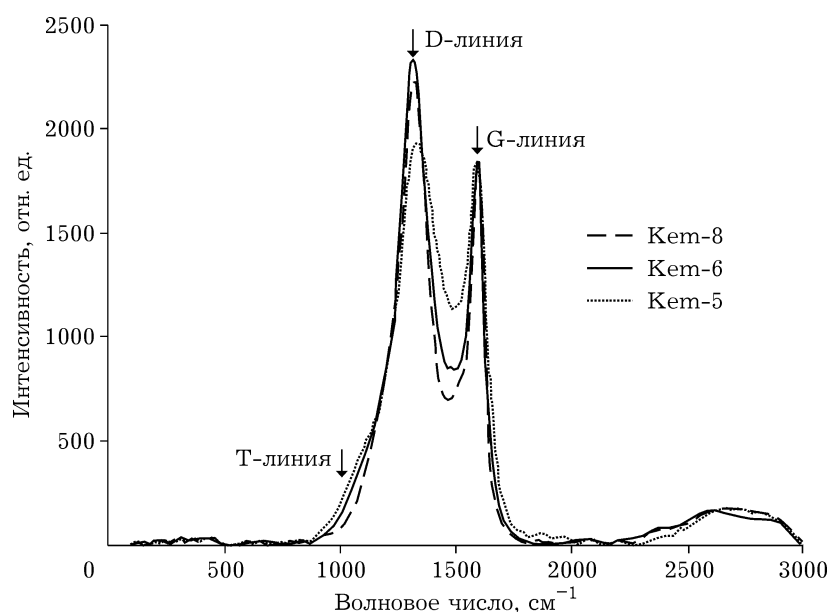


Рис. 2. КР-спектры образцов ПУМ Kem-5, Kem-6, Kem-8.

ТАБЛИЦА 3

Параметры спектров КР мезопористых ПУМ “Кемерит”

Параметры	Кем-5	Кем-6	Кем-8
Максимум D-полосы I_D , см^{-1}	1325	1312	1339
Максимум G-полосы I_G , см^{-1}	1597	1597	1579
Интенсивность D-полосы, I_D , отн. ед.	2115.75	2127.66	1783.28
Интенсивность D-полосы, I_G , отн. ед.	1835.22	1837.00	1806.64
Соотношение I_D/I_G	1.15	1.16	0.99
Размер кристаллита вдоль оси a , L_a , нм	33.5	33.4	38.8

В работе [11] показано, что взаимосвязь между соотношением интенсивностей D- и G-линий и средним размером кристаллита по оси a определяется формулой

$$L_a = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$$

где λ_l – длина волны лазерного излучения. Результаты расчета по данной формуле приведены в табл. 3. Аналогичную оценку размеров кристаллитов вдоль оси c [12] выполнить не удалось из-за диффузного характера пиков D' и G' в области 2700–2900 см^{-1} (см. рис. 2).

Как видно из данных табл. 3, средний размер кристаллита вдоль оси a , определенный по данным КР-спектроскопии, более чем на порядок превышает размер, определенный по

данным РФА. Для объяснения столь значительных различий в оценках отметим, что в КР-спектрах определяется отношение числа атомов в идеальной решетке к числу атомов на поверхности кристаллита и вблизи дефектов, а методом РФА – количество атомных рядов вдоль слоя. Можно предположить, что для графеновых слоев с одинаковой долей атомов в идеальной решетке $N_{\text{вн}}/N_0$ соотношение пиков I_D/I_G будет одинаковым. Тогда сильноизрезанный графеновый лист с характерным упорядоченным линейным размером 1.2–1.5 нм будет иметь такую же долю внутренних атомов (и, соответственно, соотношение пиков I_D/I_G), что и сплошной лист графена с внутренними дефектами с размерами 30–40 нм.

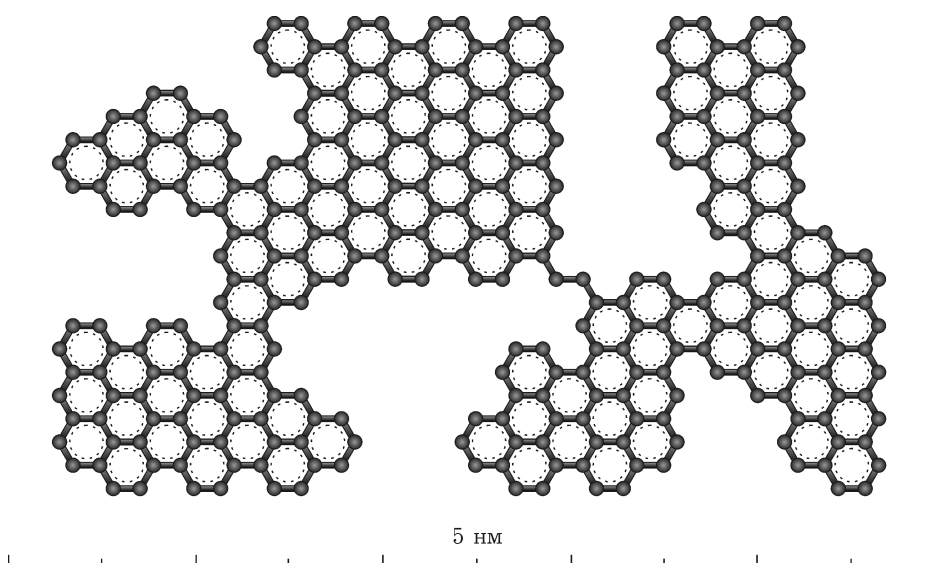


Рис. 3 Единичный сильноизрезанный графеновый лист.

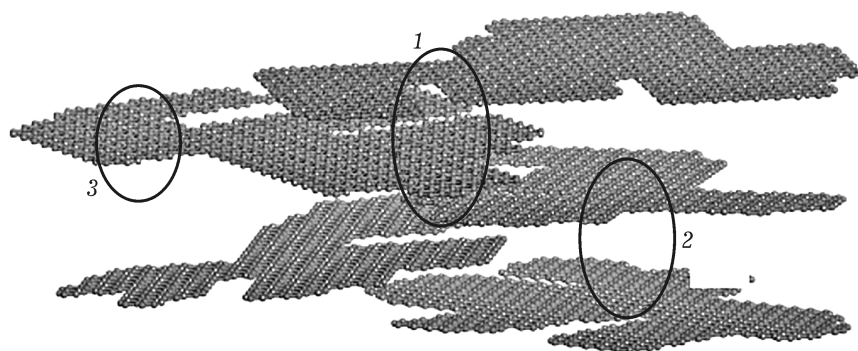


Рис. 4. Модельный ансамбль графеновых листов: 1 – область наложения трех упорядоченных фрагментов ($\sim 4 \text{ \AA}$), 2 – наложение двух слоев с увеличенным расстоянием ($\sim 6 \text{ \AA}$), 3 – несовпадающие фрагменты графеновых плоскостей.

МОДЕЛЬ УПАКОВКИ УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ

Обобщая вышесказанное, можно предложить модель упаковки углеродных слоев в ПУМ “Кемерит”, основанную на следующих предположениях:

1. Графеновые слои не имеют внутренних дефектов.
2. Размер упорядоченных фрагментов вдоль оси a составляет 1.2–1.5 нм.
3. Соотношение атомов на поверхности и внутри графенового листа находится в пределах 0.35–0.40.
4. Единичные графеновые листы сильно изрезаны (рис. 3).
5. Графеновые листы расположены почти параллельно, но хаотично повернуты относительно друг друга.
6. Вследствие этой упорядоченности двух- (реже – четырехслойные) образующие домены достаточно редки.
7. Часть совпадающих упорядоченных фрагментов разделена пустым пространством промежуточного слоя, образуя структуры с увеличенным межатомным расстоянием

Структура ПУМ образована случайным наложением таких листов, в большинстве случаев почти параллельных. Возможны разные варианты: углеродные фрагменты разных слоев могут оказываться друг над другом, тогда получаются 3–4-слойные участки с межслоевым расстоянием почти $4 \text{ \AA}$, которые появляются в спектрах РФА при $2\theta = 22^\circ$; могут че-

редоваться через слой, и тогда межслоевое расстояние составит $6.6 \text{ \AA}$, давая на рентгенограмме пик при $2\theta = 14^\circ$; они могут вообще не совпадать, порождая пустоты (рис. 4).

Для проверки адекватности модели проведено молекулярно-динамическое моделирование пятислоевого фрагмента (см. рис. 4). Моделирование проводилось в рамках канонического NVT-ансамбля с использованием термостата Нозе–Хувера, константа термостата принята равной единице, температура 300 K , взаимодействие между атомами описывалось силовым полем DREIDING. Интегрирование уравнений Ньютона проводилось методом Верле, время релаксации составляло 1–5 пс, время расчета – 5–20 пс, шаг по времени – 1–2 фс. Вычисления проводились с использованием программы GULP [13] на вычислительном кластере Кемеровского государственного университета. Для оптимизированной структуры в программе Debye [14] проведен расчет интенсивности рассеяния рентгеновских лучей по формуле Дебая. Результаты моделирования качественно соответствуют экспериментальным данным: проявляются пики при $2\theta = 14, 22, 42^\circ$, однако их интенсивности сильно отличаются от экспериментальных, что говорит о необходимости моделирования более протяженных фрагментов.

ВЫВОДЫ

1. Оценки размера упорядоченных фрагментов вдоль оси a по данным РФА (1.2–1.5 нм)

и КР-спектроскопии (33–38 нм) отличаются более чем на порядок.

2. Предложена модель упаковки углеродных слоев в ПУМ “Кемерит”, согласно которой, сильно изрезанные графеновые слои расположены почти параллельно, однако хаотично повернуты друг относительно друга.

3. Проведено молекулярно-динамическое моделирование пятислойной упаковки, рассчитанный профиль рассеяния рентгеновских лучей качественно соответствует экспериментальному.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Mikhailovsky S. V., Nikolaev V. G. // *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. 2006. Vol. 7. P. 529–561.
- 2 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Shikina N. V., Lisitsyn A. S., L. B. Okhlopko, Ch. N. Barnakov, Masao Sakashita, Takashi Iijima, Kenichiro Tadokoro // *Catal. Today*. 2005. Vol. 102–103. P. 58–66.
- 3 Mateishina Yu. G., Ulikhin A. S., Samarov A. V., Barnakov Ch. N., Uvarov N. F. // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 251. P. 59–61.
- 4 Павинский Б. М., Левченко Л. М., Митькин В. Н., Галицкий А. А., Головизина Т. С. // *Химия уст. разв.* 2008. Т. 16, № 4. С. 449–454.
- 5 Пат. 2206394 РФ, 2003.
- 6 Барнаков Ч. Н., Козлов А. П. // *Журн. неорган. химии*. 2009. № 12. С. 1962–1966.
- 7 Пат. 2307069 РФ, 2007.
- 8 Барнаков Ч. Н., Самаров А. А., Шикина Н. В., Якубик Д. Г. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 2. С. 219–223.
- 9 Seung Hun Huh // *Carbon*. 2014. Vol. 78. P. 617–621.
- 10 Ferrari A. C., Robertson J. // *Phys. Rev. B* 64, 075414.
- 11 Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A., Saito R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. Vol. 9. P. 1276–1291.
- 12 Cancado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Speziali N. L., Jorio A., Pimenta M. A. // *Carbon*. 2008. Vol. 46. P. 272–275.
- 13 Gale J. D., Rohl A. L. // *Mol. Simul.* 2003. Vol. 29. P. 291–341.
- 14 [Электронный ресурс]: URL: <https://github.com/wojdyr/debyer> (дата обращения 01.10.17)