

Исследование структуры нанопористого углерода, полученного из поликристаллических карбидных материалов, методом малоуглового рентгеновского рассеяния

© Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев*, А.В. Гречинская*, А.М. Данишевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Центральный научно-исследовательский институт материалов,
121014 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в окончательном виде 8 февраля 1999 г.)

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследовалась структура нанопористого углерода, получаемого путем хлорирования карбидных соединений с различной кристаллической структурой (SiC, TiC, Mo₂C). Измерения проводились в режиме рефлектометрии и при прохождении рентгеновского пучка через образец. Полученные угловые зависимости интенсивности рассеяния интерпретированы как результат рассеяния от наночастиц различных размеров. Путем разложения экспериментальных кривых на компоненты, соответствующие частицам с различным радиусом инерции R_g , найдены функции распределения рассеивающих частиц по радиусам инерции $m(R_g)$. Показано, что независимо от типа исходного карбида наибольшую долю объема в пористом углероде составляют частицы с $R_g \sim 5 \text{ \AA}$. Образцы, полученные из разных карбидов, различаются по степени однородности размеров наночастиц. Наиболее однородными по размеру оказываются наночастицы в образцах, полученных из SiC, в которых среднее значение $R_g^{av} < 6 \text{ \AA}$. В пористом углероде, полученном из Mo₂C, наночастицы в среднем оказываются примерно вдвое крупнее.

Углерод, формируемый из поликристаллических карбидов кремния или металлов при химической реакции удаления неуглеродных атомов, представляет собой высокопористую систему [1–3]. Отличительной особенностью углеродного материала такого типа является наличие большого числа нанопор, имеющих узкое распределение по размерам. В последние годы были разработаны новые приемы, позволяющие путем предварительной обработки карбидных материалов создавать механически прочные объемные изделия заданной формы из углерода с нанопористой структурой [4]. Это открыло широкие перспективы его технического использования, например, в качестве эффективного адсорбента для молекулярных фильтров или электродного материала для сверхвысокоемкостных электролитических конденсаторов [5,6].

До недавнего времени исследование объемных нанопористых углеродных материалов ограничивалось измерением степени пористости и размеров пор, а также изучением закономерностей формирования пористой структуры с помощью физико-химических методов. В частности, из данных эксперимента по адсорбции молекул азота следовало, что нанопоры в углероде, полученном из поликристаллического SiC, имеют типичную ширину $8.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$ (по оценкам в модели щелевой поры), причем достаточно однородны по размерам. При этом степень пористости образцов достигает 70–75 vol%. В то же время сведения о структуре углеродного остова в материалах такого типа в литературе отсутствуют. Можно ожидать, что если исходные карбиды различаются типом карбидообразующего элемента и к тому же обладают различной кристаллической структурой, то и получаемые из них углеродные материалы могут отличаться друг от друга по структуре. Это различие может проявляться как в масштабах ближнего порядка,

так и на длинах, существенно превышающих межатомные расстояния. Это в свою очередь приведет к различию в физических и физико-химических свойствах. В этой связи большой интерес представляет сравнительное исследование наноструктуры углеродных материалов, получаемых при однотипных химических реакциях из разных типов поликристаллических материалов, таких как SiC (гексагональная или кубическая сфалеритовая структура), TiC (кубическая структура типа NaCl) или Mo₂C (гексагональная структура).

Как известно, для изучения структурных неоднородностей нанометрического масштаба в дисперсных системах, в том числе и пористых материалах, широко используется метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [7,8]. Интерпретация данных МУРР с применением разумных моделей дает возможность оценить средний размер рассеивающих фрагментов (кластеров или пор), а также в ряде случаев судить об их форме или распределении по размерам, как это делалось, например, при изучении пористых углей или оксида алюминия [9,10]. В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования МУРР и характеристики на его основе наноструктуры объемных образцов нанопористого углерода, полученного на основе поликристаллических SiC с гексагональной структурой, TiC и Mo₂C.

1. Получение образцов и методика эксперимента

Исходные образцы на основе поликристаллических карбидных материалов приготавливались из порошков соответствующего карбида с размером частиц менее 40 \mu m

путем формовки в требуемый размер на временном связующем. После этого в порах полученных заготовок синтезировался пироуглерод в количестве 7–8 vol% для связывания частиц карбида в единый композиционный материал. Полученный полуфабрикат обрабатывался хлором при температуре 700–1000°C до полного удаления карбидообразующего элемента. По завершении реакции образец выдерживался в потоке аргона для удаления избытка хлора. Образцы нанопористого углерода имели форму шайб диаметром около 2 и толщиной 0.11 см.

Измерения МУРР проводились на двухкристальном дифрактометре с монохроматором из совершенного кристалла Ge (отражение (111)). Это обеспечивало угловую расходимость падающего пучка в 20". Рассеяние при малых углах измерялось в двух геометриях расположения образца: при отражении от поверхности образца (режим рефлектометрии) и при прохождении пучка сквозь образец. В первом случае использовалась $\theta/2\theta$ -мода сканирования, что дает распределение интенсивности в плоскости рассеяния в направлении вектора рассеяния $\mathbf{s} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$, параллельного нормали к поверхности образца. Здесь \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 — волновые векторы падающей и рассеянной волны соответственно и 2θ — угол рассеяния. Во втором случае образец устанавливался под прямым углом к падающему пучку, и рассеянная интенсивность измерялась при вращении детектора (2θ -сканирование). При этом получается распределение интенсивности рассеяния в плоскости, перпендикулярной вектору \mathbf{k}_1 , т.е. также практически вдоль вектора \mathbf{s} , но последний лежит параллельно поверхности образца. Щели перед образцом и детектором были выбраны размерами соответственно 0.25 и 0.5 mm, что обеспечивало разрешение по углу рассеяния 2θ в 0.16°.

Из-за малого поглощения пористого углерода (измеренные для исследованных образцов линейные коэффициенты поглощения составляли 1.8–2.4 cm⁻¹) эффективный рассеивающий объем и, следовательно, интенсивность рассеяния были практически одинаковы в двух геометриях измерения.

2. Результаты и обсуждение

Стандартные рентгеновские дифрактограммы, измеренные для всех образцов в широком диапазоне углов, не выявили рефлексов, соответствующих исходным материалам. В области углов $2\theta = 26^\circ$ и 44° наблюдались слабые размытые максимумы, по своему положению близкие к рефлексам графита (0002) и (011).

На рис. 1 в полулогарифмическом масштабе показаны экспериментальные кривые МУРР — зависимости интенсивности рассеяния I от модуля вектора рассеяния $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$, которые были получены в режимах сквозного прохождения (кривые 1, 2, 3) и рефлектометрии (кривые 1', 2', 3') на образцах пористого углерода, приготовленных из поликристаллических SiC (1, 1'), TiC (2, 2') и Mo₂C (3, 3'). Из рисунка видно, что, хотя ход кривых $I(s)$ для образцов, полученных

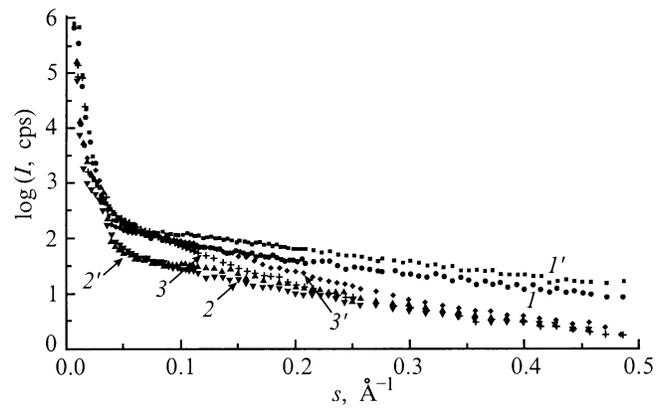


Рис. 1. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния, полученные в режиме сквозного прохождения (1, 2, 3) и рефлектометрии (1', 2', 3') для образцов нанопористого углерода разного типа. Исходный материал: 1, 1' — SiC, 2, 2' — TiC, 3, 3' — Mo₂C.

из разных карбидов, несколько различается, характер зависимостей $I(s)$ для всех типов образцов оказывается сходным. На всех кривых легко выделить участок резкого спада $I(s)$ при малых s ($s < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$) и протяженный участок медленного спада при больших s ($s > 0.06 \text{ \AA}^{-1}$), между которыми имеется область относительно плавного перехода от быстрого к медленному спаду ($0.02 < s < 0.06 \text{ \AA}^{-1}$). Следует отметить также, что кривые $I(s)$, снятые на одном и том же образце при сквозном прохождении и отражении рентгеновского пучка, по форме довольно близки друг к другу. Для образцов из SiC заметное различие между кривыми $I(s)$, снятыми при прохождении и отражении, наблюдается в основном в области относительно медленного спада при $s > 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. Для образцов из TiC различие между двумя кривыми оказывается наименее заметным. Для образцов из Mo₂C различие между данными, полученными при прохождении и отражении, оказывается слабее, чем для образцов из SiC, но также проявляется в основном при больших значениях s .

Близкое сходство данных, полученных в двух различных конфигурациях эксперимента, свидетельствует, по-видимому, о том, что в обоих случаях мы имеем близкие условия взаимодействия пучка с образцом. Заметим, что при углах 2θ , непосредственно прилегающих к 0 ($0-0.2^\circ$), на интенсивность рассеяния в режиме сквозного прохождения накладывается непоглощенная часть интенсивности падающего пучка. При измерениях на отражение при самых малых углах θ пучок почти параллелен поверхности образца, образец не перекрывает полностью падающий пучок ("купается" в пучке). Однако при этих углах часть поперечного сечения пучка закрывается торцом образца и взаимодействует со слоеем, прилегающим к поверхности образца. Рассеянное этим объемом под углом 2θ излучение также регистрируется приемником, так что можно полагать, что в режиме рефлектометрии практически во всем

исследованном интервале углов рассеяния кривая $I(s)$ определяется одним и тем же рассеивающим объемом. Тогда, с точностью до различия между рассеивающими объемами и соответствующего ослабления пучка за счет поглощения на разных путях прохождения, кривые $I(s)$ в обеих конфигурациях эксперимента должны быть близки друг к другу, что и наблюдается для всех исследованных образцов. Это дает основание рассматривать полученные данные как результат рассеяния, связанного с неоднородностями электронной плотности в объеме пористого углерода.

Важной особенностью всех кривых $I(s)$ является отсутствие интервала значений s , в котором бы выполнялся известный закон Порода $I(s) \propto s^{-4}$, определяющий асимптотическое поведение рассеяния от гладкой поверхности частиц с линейным размером R при $s \gg R^{-1}$. Характер экспериментальных кривых рассеяния $I(s)$ свидетельствует о том, что исследуемые образцы содержат рассеивающие частицы (материала или пор) разных размеров — от мелкомасштабных, дающих вклад в рассеяние при больших s , до крупномасштабных, определяющих рассеяние при малых s . При этом межчастичные интерференционные эффекты в рассеянии практически не проявляются: на кривых $I(s)$ для всех образцов по существу отсутствует какая-либо структура. Слабо выраженное плечо на кривых $I(s)$ для образцов из TiC и Mo₂C (кривые 2, 2' и 3, 3') связано с небольшим плечом в распределении интенсивности первичного рентгеновского пучка в радиальном направлении, нормальном к направлению падения. В случае образцов из SiC (кривые 1, 1') такая истинная форма поперечного профиля первичного пучка оказывается завуалированной благодаря более интенсивному рассеянию этими образцами в соответствующей области углов.

Поскольку форма рассеивающих частиц заранее не известна, то для анализа кривых МУРР воспользуемся классическим подходом Гинье [7], в котором размер частицы характеризуется одним универсальным параметром — радиусом инерции (гирации) R_g . Согласно представлениям Гинье, при малых значениях s ($sR_g \gg 1$) интенсивность рассеяния может быть представлена в виде

$$I(s) = I(0) \exp[-(sR_g^2/3)].$$

Перестроив кривые $I(s)$ как функции $\ln I(s) = f(s^2)$ и получив при этом прямолинейный участок, можно по его наклону определить радиус инерции R_g .

На рис. 2 показаны экспериментальные кривые МУРР в координатах Гинье $\ln I(s) = f(s^2)$, полученные при измерениях отражения и пропускания соответственно. Видно, что полностью ни одна из зависимостей $I(s)$ не описывается формулой Гинье. В этой связи и с учетом соображений, приведенных выше, будем считать, что система состоит из частиц с различными радиусами инерции. В частности, если эти частицы приблизительно однородны по электронной плотности и имеют одинаковую или близкую форму, то это означает, что система просто

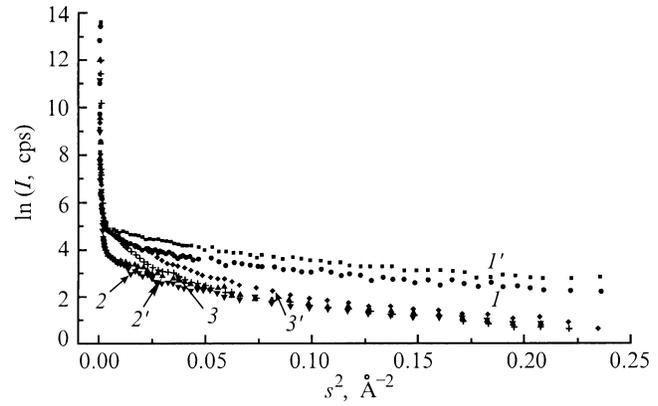


Рис. 2. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния из рис. 1, перестроенные в координатах Гинье. Обозначения те же, что на рис. 1.

состоит из частиц разных размеров. В такой модели найдем приближенную функцию распределения частиц по радиусам инерции, исходя из экспериментальных кривых МУРР в координатах Гинье (рис. 2) и пользуясь простой идеей, предложенной Китайгородским [8].

Допустим, что система содержит небольшое число сортов независимо рассеивающих частиц, отличающихся размерами. Тогда кривую $I(s)$ можно рассматривать как сумму компонент $I_k(s)$, отвечающих каждому сорту k . Выделим на наиболее далекой части кривой $\ln I(s) = f(s^2)$ (при небольших s) прямолинейный участок или проведем касательную к этой части кривой. Угол наклона этой прямой дает радиус инерции R_{g1} частиц минимального размера, рассеяние от которых регистрируется в данном эксперименте ($R_{g1} = R_{g\min}$). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат $I_1(0)$ определяет вклад таких частиц в интенсивность рассеяния, что дает возможность определить их относительное количество. Теперь вычтем из экспериментальной кривой $I(s)$ ту ее часть $I_1(s)$, которая создана минимальными по размеру частицами, т. е. соответствует упомянутой прямой. Получим разностную кривую $I(s) - I_1(s)$, у которой (в тех же координатах Гинье) точно так же выделим прямолинейный участок в дальнейшей области по s^2 или построим касательную, отвечающую минимальным по размеру частицам, которые вносят вклад в эту разностную кривую. Для этих частиц точно так же по наклону прямой определим радиус инерции R_{g2} и по отсечке на оси ординат $I_2(0)$ — относительное количество таких частиц. Затем находится следующая разностная кривая, и процедура продолжается до тех пор, пока в результате последовательных вычитаний не останется прямая линия, идущая из начала кривой в координатах $\ln I(s) = f(s^2)$ (вблизи $s = 0$). Ее угол наклона определяет максимальный радиус инерции $R_{g\max}$ частиц, регистрируемых в эксперименте, а экстраполяция к $s^2 = 0$ — относительное количество этих самых крупных частиц. Относительную долю объема или массы (при однородной плотности)

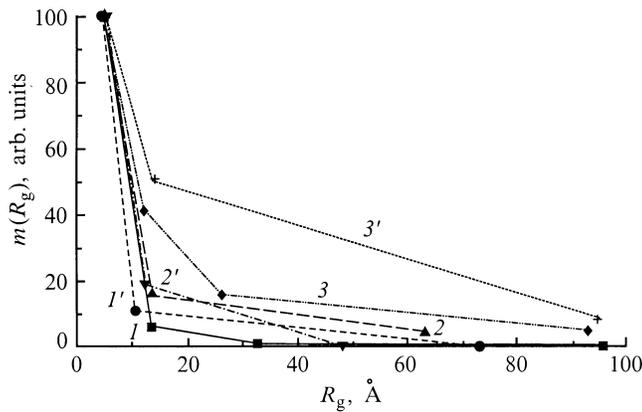


Рис. 3. Функции распределения рассеивающих наночастиц по радиусам инерции, найденные по данным МУРР в режимах сквозного прохождения (1, 2, 3) и рефлектометрии (1', 2', 3') для образцов нанопористого углерода разного типа. Обозначения те же, что на рис. 1.

частиц данного размера можно оценить как

$$m_k \propto I_k(0)/R_{gk}^3.$$

На рис. 3 точками показаны значения $m_k(R_{gk})$ в относительных единицах, найденные с помощью описанной процедуры разложения кривых МУРР в двух конфигурациях эксперимента для всех исследованных образцов. Кривые, проведенные через эти точки, по сути и есть искомые приближенные функции распределения рассеивающих частиц по радиусам инерции $m(R_g)$. Как видно из рис. 3, для всех исследованных образцов пористого углерода независимо от исходного материала функции распределения $m(R_g)$ имеют одну общую особенность, а именно наиболее вероятный размер (максимальное значение $m(R_g)$) соответствует наиболее мелким рассеивающим частицам (с радиусом инерции $R_{g \min}$). При $R_g > R_{g \min}$ функция распределения более или менее резко спадает, так что область максимума $m(R_g)$ оказывается достаточно узкой. В случае пористого углерода, полученного на основе поликристаллического SiC, этот результат (кривые 1, 1' на рис. 3) хорошо коррелирует с уже упоминающимися данными о высокой однородности размеров нанопор.

В нашем случае степень однородности размеров рассеивающих частиц удобно характеризовать величиной дисперсии функции распределения ΔR_g : $\Delta R_g \equiv R_g - R_{g \min}$,

где значение R_g удовлетворяет условию спада функции распределения от максимального значения вдвое: $m(R_g) = m(R_{g \min})/2$. Для образца из SiC по измерениям МУРР при сквозном прохождении и отражении дисперсию ΔR_g можно оценить на уровне $\sim 3.5 \text{ \AA}$ при наиболее вероятном значении $R_{g \min} = 4.8$ и 4.3 \AA соответственно. Результаты оценок параметров $R_{g \min}$ и ΔR_g функции распределения $m(R_g)$ для всех исследованных образцов сведены в таблицу. Здесь же приведены средние значения радиуса инерции R_g^{av} рассеивающих частиц, оцененные по формуле

$$R_g^{av} = \frac{\sum_k R_{gk} m_k}{\sum_k m_k}.$$

Из таблицы видно, что при сходстве общего вида функции распределения рассеивающих частиц по размерам количественные характеристики этого распределения для образцов разного типа заметно различаются. Действительно, хотя во всех образцах основную долю объема составляют наиболее мелкие наночастицы, относительный вклад более крупных частиц в образцах разного типа оказывается различным. Легко видеть, что в ряду материалов, полученных из SiC, TiC и Mo₂C, доля крупных частиц возрастает, так что возрастает и средний размер частиц. Наиболее узкое распределение по размерам и наиболее мелкие частицы формируются в пористом углероде, полученном из SiC. В образцах же из Mo₂C частицы имеют примерно в 2 раза больший средний размер по сравнению с образцами из SiC. Образцы, полученные из TiC, по размерам частиц и разбросу размеров занимают промежуточное положение, оказываясь ближе к образцам из SiC.

Следует отметить, что в образцах, полученных из SiC, как наиболее вероятный (минимальный), так и средний радиус инерции частиц, найденный из измерений по пропусканию, оказывается больше, чем найденный из рефлектометрии. В образцах, полученных из TiC и Mo₂C, для $R_{g \min}$ имеет место обратное соотношение. В то же время величина R_g^{av} в образце из TiC по оценкам оказывается большей при измерениях пропускания, тогда как в образце из Mo₂C — при рефлектометрии. Небольшое различие между данными МУРР в разных конфигурациях эксперимента, на наш взгляд, свидетельствует о поперечно-продольной макроанизотропии структуры образцов. Поскольку,

Параметры функции распределения рассеивающих частиц по радиусам инерции в нанопористом углероде

Исходный материал	SiC		TiC		Mo ₂ C	
	Прохождение	Отражение	Прохождение	Отражение	Прохождение	Отражение
$R_{g \min}, \text{ \AA}$	4.8	4.3	4.9	5.2	4.7	5.1
$\Delta R_g, \text{ \AA}$	3.4	3.5	5.1	4.4	6.1	7.9
$R_g^{av}, \text{ \AA}$	5.8	5.2	8.1	6.6	11.4	12.8

как уже отмечалось, при рефлектометрии вектор рассеяния имеет только одну компоненту, направленную по нормали к поверхности образца, а при измерении пропускания — только компоненту, параллельную поверхности, следует полагать, что рассеивающие наночастицы имеют несферическую (вытянутую или сплюснутую) форму и в среднем неравновероятную пространственную ориентацию в образце. Из наших данных следует, что в образцах, полученных из SiC и TiC, в среднем наночастицы ориентированы параллельно поверхности с несколько большей вероятностью, нежели вдоль нормали к ней, а в образцах из Mo₂C, наоборот, ориентация вдоль нормали в среднем более вероятна. Поперечно-продольную анизотропию в образцах, получаемых из макроскопически изотропных исходных материалов, можно ожидать, если учесть, что фронт химической реакции в процессе образования пористого углерода распространяется в основном от поверхности по нормали в глубь исходного образца. Вытекающее отсюда различие в условиях формирования наночастиц и нанопор в продольном и поперечном направлениях может существенно определять несферическую форму и преобладающее направление ориентации наночастиц. При этом, по-видимому, тип исходного материала задает степень и характер наблюдаемой поперечно-продольной анизотропии. Нельзя исключить в то же время, что условия в области самого фронта реакции меняются при его движении в глубь исходного образца. Кроме того, во время пребывания в реакторе уже образовавшегося углеродного материала в нем возможны структурные перестройки. По этим причинам характер пористой наноструктуры образцов может меняться с глубиной. В этом случае результаты рефлектометрии, относящиеся прежде всего к приповерхностной области образца толщиной до сотен микрон, могут отличаться от результатов исследования всего объема образца в режиме сквозного прохождения. Поперечно-продольная структурная анизотропия, если она действительно существует в исследуемых образцах пористого углерода, должна проявляться в физико-механических свойствах материала. Этот вопрос требует специальных исследований.

Таким образом, данные МУРР для всех исследованных образцов нанопористого углерода свидетельствуют о высокой однородности размеров рассеивающих частиц. При этом максимальную долю объема составляют наиболее мелкие наночастицы, размер которых ($\sim 2R_g$) равен $\sim 10 \text{ \AA}$ и оказывается примерно одинаковым для образцов, полученных из исходных композитов разного состава и структуры. По данным МУРР, нанопористый углерод, полученный на основе Mo₂C, в сравнении с другими типами образцов содержит существенно более высокую долю рассеивающих частиц размерами выше 20–25 \AA , так что в среднем частицы в материале такого типа примерно в 2 раза крупнее, чем в материале из SiC. Согласно первым данным по адсорбции молекул, поры в образцах из Mo₂C также оказываются приблизительно вдвое большего размера ($\sim 20 \text{ \AA}$), чем в образцах из SiC.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-02-17984) и Фонда интеллектуального сотрудничества в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры".

Список литературы

- [1] Патент США N 3066099 (1962).
- [2] Патент ФРГ N 1185163 (1966).
- [3] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов и др. Углеродные адсорбенты из неорганических соединений углерода. М. (1983). С. 20–35.
- [4] С.К. Гордеев, А.В. Вартанова. ЖПХ **66**, 7, 1080 (1994); 9, 1375 (1994).
- [5] С.К. Гордеев, А.В. Вартанова, С.Г. Жуков, И.Н. Грань, В.В. Соколов, Т.И. Мазасва, Р.Г. Аварбэ. Патент Российской Федерации № 2026735, МКлб В 01 J 20 / 20. Бюл. № 2 (1995).
- [6] Р.Г. Аварбэ, С.К. Гордеев, А.В. Вартанова и др. Патент Российской Федерации № 2084036 МКлб H0169 / 00. Бюл. № 19(1997).
- [7] Д.И. Свергун, Л.А. Фейгин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 279 с.
- [8] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. Гос. изд-во тех.-теор. литературы, М.–Л. (1952) 588 с.
- [9] P.W. Schmidt. J. Appl. Cryst. **15**, 367 (1982).
- [10] Т.Н. Василевская, Р.И. Захарченя. Неорганические материалы **31**, 4, 1 (1995).