

# Рентгенодифракционное исследование структуры нанопористого углерода, полученного из карбидных материалов

© Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев<sup>+</sup>

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

<sup>+</sup>Центральный научно-исследовательский институт материалов,  
121014 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Методом рентгеновской дифракции изучена структура частиц нанопористого углерода, полученного из карбидов различных материалов (SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C и В<sub>4</sub>C) путем химического удаления карбидообразующих элементов. На измеренных дифрактограммах регистрируются рефлексы в области двойного угла отражения  $2\theta = 23\text{--}26^\circ$  и  $42\text{--}44^\circ$ . Анализ углового положения, полуширины и интенсивности этих пиков показал, что первый из них есть рефлекс от базисных плоскостей искаженных графитоподобных кристаллических фрагментов, а второй может быть обусловлен двумерной дифракцией (10 $\bar{1}$ ) от осколков графеновых плоскостей в остальной массе образца. Присутствие графитоподобных кристаллитов зависит от способа приготовления образца. Их размер колеблется в пределах 40–100 Å, а объемная доля составляет величину от 5 до 12% для разных образцов.

## 1. Введение

В последние годы открыто немало новых модификаций нанопористого углерода, обладающих уникальными свойствами. Их структура зависит прежде всего от исходного объекта и способа приготовления. Один из способов связан с получением нанопористого материала из карбидных соединений путем химического удаления карбидообразующих неуглеродных атомов [1,2]. В результате образуется нанопористая система с высоким (порядка 65% и выше) общим уровнем пористости. Структурные исследования такого объемного материала, выполненные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, позволили установить достаточно высокую степень однородности нанопор (размером 0.8–2.5 нм в зависимости от исходного карбида) и наночастиц (1–3 нм), представляющих собой квазиаморфные образования с частичным отсутствием дальнего порядка [3,4]. Однако результаты этих исследований показали также наличие в изученных образцах более крупных частиц, размером 5–6 нм и более. Структура этих частиц может быть выявлена путем измерения и анализа дифракционных рентгеновских отражений. Этому вопросу и посвящена данная работа.

## 2. Методика измерений

Рентгеновская дифрактограмма от поликристаллических образцов, измеренная методом  $2\theta$ - или  $(\theta-2\theta)$ -сканирования, содержит все разрешенные рефлексы  $hkl$  фаз, присутствующих в исследуемом материале. Угловое положение пиков определяется соответствующим межплоскостным расстоянием. Полуширина пиков на дифрактограмме зависит от размеров зерна поликристалла. При возможной анизотропии размеров в разных направлениях полуширина рефлекса

в шкале  $2\theta$  равна

$$w(2\theta) = \lambda/\tau \cos \theta, \quad (1)$$

где  $\tau$  есть средний размер кристаллита в направлении дифракционного вектора,  $\lambda$  — длина волны.

Интегральная отражательная способность для поликристаллов равна

$$J = \frac{pz t}{2\pi x \sin(2\theta)} Q, \quad (2)$$

где  $t$  — толщина образца,  $p$  — фактор повторяемости для отражающих плоскостей,  $z$  — высота щели на счетчике,  $x$  — расстояние от образца до детектора,  $Q$  — интегральная отражательная способность единицы объема,

$$Q = \frac{F^2 \lambda^3}{v^2 \sin(2\theta)} r_e^2 \quad (3)$$

( $F$  — структурный фактор,  $v$  — объем элементарной ячейки,  $r_e = 2.818 \cdot 10^{-13}$  см — классический радиус электрона). С другой стороны, экспериментальная отражательная способность равна

$$R_i = A/I_0 R_s, \quad (4)$$

где  $A$  — площадь под дифракционным максимумом,  $I_0$  — интенсивность прошедшего сквозь образец прямого пучка,  $R_s$  — разрешающая способность приемной щели детектора. Отношение экспериментально найденной величины  $R_i$  к расчетной  $J$  равно объемной доле кристаллитов, дающих данный рефлекс (разумеется, при условии равномерно распределенных по ориентациям зерен).

## 3. Приготовление образцов

В работе исследовались объемные образцы нанопористого углерода (НПУ), полученные из порошкообразных поликристаллических карбидов SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C и В<sub>4</sub>C.

**Таблица 1.** Угловое положение и полуширина (в градусах) дифракционного пика в области 23–26°

Тип образца	Из SiC (B)	Из TiC (B)	Из Mo <sub>2</sub> C (B)	Из W <sub>4</sub> C (B)	Графит	Пироуглерод (эксперимент)
2θ	25.8	25.8	25.7	25.5	26.6	26.44
w	2.5	3.2	3.5	4.7		0.61

**Таблица 2.** Угловое положение и полуширина (в градусах) дифракционного максимума в области 40–45°

Тип образца	Из W <sub>4</sub> C		Из SiC (A)		Из SiC (B)		Из TiC	Из Mo <sub>2</sub> C	Графит (10 $\bar{1}$ 0)	Графит (10 $\bar{1}$ 1)	Алмаз (111)
Номер	1	2	22	25	19	32					
2θ	43.7	44.4	43.4	43.5	43.1	43.4	43.3	43.3	42.3	44.5	44.2
w	4.1	4.6	3.7	3.2	2.5	4.5	4.7	3.6			

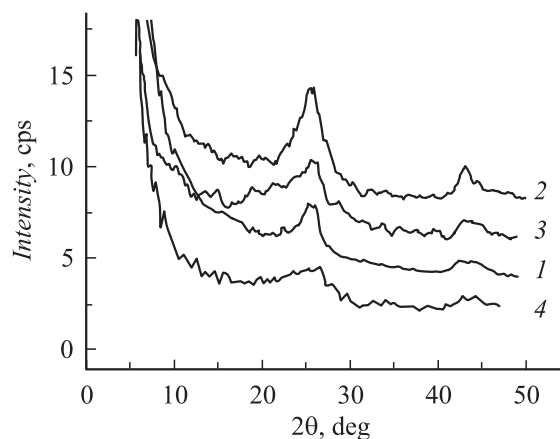
Два способа были использованы при приготовлении НПУ. По первому из них (обозначаемому в дальнейшем как тип *B*) поликристаллические карбидные порошки  $\alpha$ -SiC, TiC, Mo<sub>2</sub>C и W<sub>4</sub>C с размером зерна от 2 до 40 мкм прессовались в таблетки, в макропорах которых в результате высокотемпературного отжига в атмосфере метана синтезировался пироуглерод (ПУ), играющий роль связующего материала. Затем полученные образцы были обработаны в атмосфере хлора при температуре 900–950°C. В процессе химической реакции хлора с карбидами возникали газообразные хлориды карбидообразующих металлов, которые удалялись из образцов. В итоге получались объемные углеродные образцы в виде шайб толщиной ~ 1 мм с высокой степенью общей пористости (до 65–70%) и нанопористости (до 35%). Доля ПУ в них не превышала, как правило, 10–12%. В образцах, полученных из порошков SiC по второму способу (тип *A*), из включений ПУ посредством высокотемпературного силицирования синтезировался  $\beta$ -SiC и только затем путем хлорирования удалялся кремний. Объем нанопор в них достигал 45–50% общего объема.

#### 4. Эксперимент

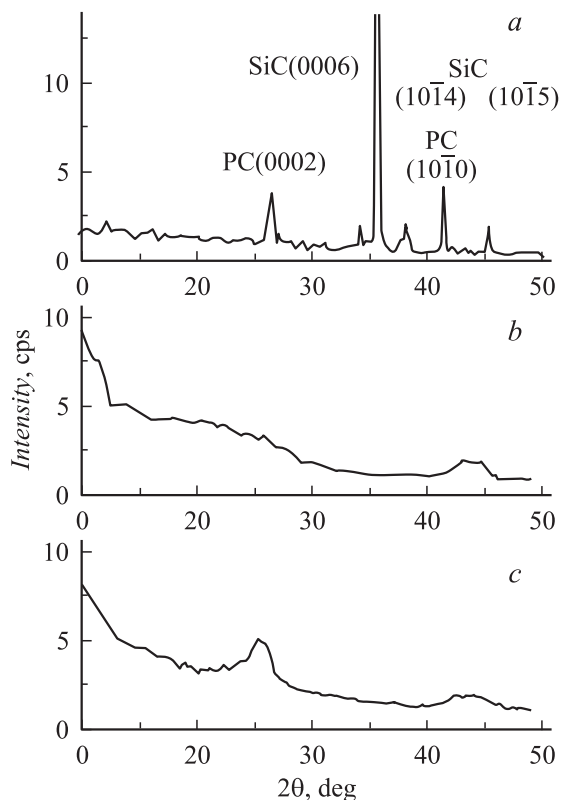
Рентгенодифракционные измерения проводились на двухкристальном дифрактометре с кристаллом — монокристаллом из совершенного кристалла Ge (отражение (111)), что обеспечивает угловую расходимость падающего пучка 20 угл.сек. Приемная щель на счетчике 0.5 мм дает разрешение 0.16° по углу 2θ. Рассеяние в интервале углов 2θ = 0–50° измерялось в геометрии прохождения излучения через образец. Использовалась (θ–2θ)-мода сканирования, дающая распределение интенсивности в плоскости рассеяния в направлении вектора рассеяния  $\mathbf{S} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ , параллельного поверхности образца.

#### 5. Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы, измеренные для образцов НПУ, полученных из различных карбидов, приведены на рис. 1. Они не выявляют дифракционных рефлексов исходного карбидного материала. В области углов 2θ = 23–26° и 2θ = 40–45° наблюдаются размытые максимумы. Первый из них близок к рефлексу (0002) от базисных плоскостей графита. Угловая область локализации второго пика покрывает брэгговские углы рефлексов (10 $\bar{1}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 1) графита (соответственно от перпендикулярных и наклонных к базисной плоскостей) и отражения (111) алмаза. Из общего вида дифрактограмм можно заключить, что в нанопористых образцах присутствуют фрагменты углеродной структуры с ближним порядком, близким к существующему в графите. Параметры пиков на дифрактограммах (угловые положения и полуширины) для некоторых образцов приведены в табл. 1 и 2.



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов нанопористого углерода, полученных из поликристаллов по типу *B*: из SiC (1), из Mo<sub>2</sub>C (2), из TiC (3) и из W<sub>4</sub>C (4).



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов нанопористого углерода, полученных из поликристаллов SiC по типу А (b) и типу В (c) и исходного образца SiC с пироуглеродом (PC) (a).

Как видно из табл. 1,2, угловое положение максимумов немного меняется от образца к образцу, но в большинстве случаев эти изменения находятся в пределах погрешности измерений и не зависят от типа исходного материала. Отметим, что карбиды кремния, титана, молибдена и бора относятся к разным структурным типам. В то же время рефлексы рентгеновской дифракции в образцах, полученных из разных карбидных материалов, оказываются подобными друг другу.

Для большинства образцов рефлекс в области углов  $23\text{--}26^\circ$  заметно сдвинут в область меньших углов по сравнению с двойным брэгговским углом рефлекса (0002) графита ( $2\theta = 26.6^\circ$ ). Это может быть следствием искажения графитовых плоскостей. Вероятно, фиксируемые кристаллиты имеют так называемую турбостратную структуру, которая характеризуется графитовыми плоскостями (0001), нерегулярно упакованными вдоль оси  $c$  и произвольно развернутыми вокруг нее. Такая структура встречается и в других углеродных композициях, при этом межплоскостное расстояние  $d$  (0002) находится в интервале  $3.40\text{--}3.49 \text{ \AA}$  для материалов, полученных в разных технологических условиях [5–7], что значительно больше соответствующего значения для графита  $d = 3.35 \text{ \AA}$ . Среднее положение максимума (0002) на дифрактограммах наших структур соответствует значению  $d = (3.46 \pm 0.03) \text{ \AA}$ , что

укладывается в приведенные выше рамки. В некоторых случаях соответствующий пик имеет более сложную форму и его можно разложить на несколько максимумов. Возможно, в таких образцах имеются разные графитоподобные фрагменты с различной степенью искажений плоскостей (0001). Отметим также возможность других форм искажения графеновых плоскостей, например большого количества вакансий в них, что естественно предположить для высокопористого материала и что также должно вести к увеличению соответствующего межплоскостного расстояния.

Полуширина пиков изменяется в пределах от  $1.3$  до  $3.5^\circ$  для максимума в области  $26^\circ$  и от  $2.5$  до  $5.5^\circ$  для максимума в области  $40\text{--}44^\circ$ ; видно, что второй рефлекс заметно шире первого. Из выражения (1) для пика (0002) средние размеры графитоподобных кристаллитов получаются лежащими в пределах от  $3.0$  до  $8.0 \text{ нм}$ . Для образцов, полученных из TiC и Mo<sub>2</sub>C, размеры кристаллитов получаются в среднем меньшими, чем для образцов из SiC.

Образцы, дифрактограммы которых приведены на рис. 1, были изготовлены по типу В. Для образцов типа А картина дифракции заметно меняется. На рис. 2 приведены дифрактограммы для образцов, полученных из поликристаллических порошков SiC двумя указанными способами. Видно, что для пластинок типа А в области графитового рефлекса (0002) не регистрируется сколько-нибудь заметный максимум, вместо него наблюдается плавное увеличение интенсивности в области меньших углов, в интервале  $18\text{--}23^\circ$ . Математическая обработка позволяет выделить очень размытый пик с полушириной, большей  $5^\circ$ . В то же время измерения в области углов  $2\theta = 40\text{--}45^\circ$  показывают наличие отчетливого пика для всех образцов, полученных как по типу А, так и по типу В. Угловое положение максимума на этих кривых практически одинаково для всех образцов,  $\sim 43.5^\circ$ , а полуширина хоть и изменяется от образца к образцу, но не зависит от типа их получения.

Таким образом, в образцах, полученных по типу А, практически не существует сколько-нибудь протяженных фрагментов с графеновыми плоскостями, чем они коренным образом отличаются от образцов типа В. Отметим, что исчезновение графитового рефлекса (0002) имеет место и в некоторых других случаях, описанных ранее (в частности, для порошкообразных образцов нанопористого углерода, полученных из очень мелких порошков SiC [8]).

Различие в поведении двух пиков (в области углов  $23\text{--}26^\circ$  и  $42\text{--}45^\circ$ ) дает основание полагать, что они относятся к разным частицам. Более определенно об этом можно говорить на основе сравнения интенсивностей двух рефлексов. Если мы допускаем, что эти отражения есть дифракция от одних и тех же графитовых частиц, то для поликристаллических образцов отношение интегральных интенсивностей двух пиков (с учетом того, что второй максимум состоит из двух рефлексов (10 $\bar{1}$ 0)

**Таблица 3.** Отношение интегральных интенсивностей максимумов на дифрактограммах и объемная доля графитовых фрагментов ( $V$ ), полученная из интегральной интенсивности рефлекса (0002)

Тип образца	Из SiC ( $B$ )	из SiC ( $B$ )	Из Mo <sub>2</sub> C	Из TiC	Из В <sub>4</sub> C
Номер	19	32			
$I(0002)/\{I(10\bar{1}0) + I(10\bar{1}1)\}$	2.0	1.3	1.8	0.9	1.5
$V$ из (0002)	0.053	0.091	0.07	0.05	0.10

и  $(10\bar{1}0)$  должно быть равно

$$I_1/I_2 = \frac{p_1 F_1^2 / \sin^2(2\theta_1)}{p_2 F_2^2 / \sin^2(2\theta_2) + p_3 F_3^2 / \sin^2(2\theta_3)},$$

где  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$  есть структурные факторы рефлексов (0002),  $(10\bar{1}0)$  и  $(10\bar{1}1)$  графита, а  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и  $\theta_3$  — их брэгговские углы. Структурные факторы графитовых рефлексов равны:  $F_1 = 52.4$ ,  $F_2 = 9.4$ ,  $F_3 = 15.7$ . С учетом факторов повторяемости интегральная интенсивность первого рефлекса должна быть больше, чем сумма интегральных интенсивностей двух других, в 4.1 раза. Это значение относится к идеальной кристаллической структуре графита. Для искаженных графитовых фрагментов, что имеет место в нашем случае, оно должно быть еще больше, так как рефлекс  $(10\bar{1}1)$  гораздо более чувствителен к любым искажениям графеновых плоскостей, чем непосредственное отражение от последних. Все экспериментальные значения этого отношения, приведенные в таблице, значительно меньше расчетного значения. Таким образом, можно сделать однозначный вывод о том, что максимумы в области  $25^\circ$  и в области  $43^\circ$  принадлежат разным частицам.

В таком случае пик, наблюдаемый в области  $41-45^\circ$ , может быть обусловлен двумерной дифракцией  $(10)$  от осколков графеновых плоскостей, составляющих основу квазиморфной части углеродного материала. На это указывает [9] характерная асимметрия указанного пика с более медленным спаданием интенсивности в области больших углов, наблюдающаяся для части образцов, полученных в основном из SiC и Mo<sub>2</sub>C. Конечным размером таких образований объясняется и смещение максимума интенсивности в сторону больших углов относительно брэгговского угла  $(10)$ -рефлекса ( $2\theta = 42.3^\circ$ ). Оценки среднего диаметра таких плоских фрагментов, сделанные по формулам, приведенным в [9], дают значения от 40 до 60 Å. Однако интегральная интенсивность пика в области  $41-45^\circ$  для большинства образцов оказалась больше, чем рассчитанная с помощью выражений, приведенных в работе [9] для двумерного рефлекса  $(10)$ , даже при условии, что весь материальный объем образца состоит из таких образований. Кроме того, для ряда образцов, в частности, полученных из TiC, соответствующий пик имеет симметричную форму. Это позволяет предполагать присутствие в исследованных образцах НПУ также других частиц, например, имеющих дальний порядок, близкий к существующему

в алмазе, рефлекс  $(111)$  от которого также находится в этой области углов ( $2\theta = 44.2^\circ$ ). Такое предположение подтверждается данными рамановского рассеяния и фотоэлектронной спектроскопии, показавшими, что в подобных объектах возможно наличие алмазных  $sp^3$ -связей наряду с  $sp^2$ -связями, характерными для графита [10,11]. Дифракционный пик, наблюдаемый в области  $40-45^\circ$ , обусловлен, скорее всего, суммарным вкладом различных частиц.

Поскольку основная часть пика в области  $40-45^\circ$  не относится к графитоподобным фрагментам, говорить о размерах последних мы можем только исходя из анализа рефлекса (0002). Однако в этом случае мы получаем эффективный размер в направлении, нормальном к данным плоскостям, т.е. среднюю толщину стопки графеновых плоскостей. Поэтому наши дифракционные данные не позволяют сделать вывод о размерах графитоподобных кристаллитов в аксиальных направлениях.

Объемные доли графитоподобных частиц  $V$ , оцененные с использованием выражений (2)–(4) из интегральной интенсивности рефлекса (0002), приведены в табл. 3. Видно, что для большинства исследованных образцов эта величина составляет не более 10% общего объема. Она близка к объемному содержанию в них пироуглерода, вносимого при приготовлении в качестве связующего материала. Именно присутствие последнего в исходных (до хлорирования) пластинах является основным отличием образцов типа  $B$  от образцов типа  $A$ . На рис. 2,  $a$  представлена дифрактограмма такого исходного образца из порошка SiC, скрепленного ПУ. Наряду с рефлексами от SiC виден узкий „графитовый“ пик от включений ПУ при  $2\theta = 26.44^\circ$ . После хлорирования исчезают рефлексы как исходного карбида, так и исходного ПУ. Отсюда следует, что при обработке в атмосфере хлора искажается (или разрушается) также объемная решетка ПУ, хотя его химическое взаимодействие с хлором при указанной температуре невелико. По-видимому, наблюдаемые широкие рефлексы графитоподобных кристаллитов в НПУ и есть результат такого преобразования. В таком случае отсутствие рефлекса (0002) на дифрактограммах образцов типа  $A$  вполне закономерно. Однако полностью связать образование графитоподобных зерен только с ПУ было бы неверно, так как они обнаруживаются, как было показано ранее, в образцах, полученных путем хлорирования из моно-

кристаллов SiC, а также в порошковых образцах нанопористого углерода [8], приготовленных из порошков SiC.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые предположения о кинетике образования нанопористого углерода в процессе химической обработки хлором. Наличие или отсутствие графитоподобных фрагментов, очевидно, зависит от особенностей протекания процесса хлорирования в различных исходных образцах. Главным фактором, влияющим на результат этого процесса, является скорость фронта реакции. Для образцов из относительно крупных исходных карбидных порошков, имеющих макропоры, через которые в процессе хлорирования свободно выходят газообразные продукты реакции, скорость преобразования карбидов в углерод довольно велика (к тому же в этом случае мала роль обратной реакции). Поэтому относительно крупные графитоподобные частицы не успевают сформироваться, и осуществляется быстрый переход материала преимущественно в квазиаморфную фазу, состоящую в основном из малых графеновых фрагментов. При использовании мелких порошков и значительной по объему доли пироуглеродных включений вследствие затрудненности выхода реакционных газов скорость фронта химической реакции при карбонизации карбидного образца оказывается существенно меньшей, и в этом случае имеется тенденция к образованию относительно крупных (10–15 нм) графитовых кластеров.

## 6. Заключение

Таким образом, в настоящей работе:

- измерены и проанализированы дифрактограммы образцов нанопористого углерода, полученного из карбидов различных материалов;
- изучена зависимость структуры от способа приготовления образцов, и показано, что в образцах, выращенных по типу *B*, присутствуют микрокристаллические фрагменты с графитоподобной структурой;
- оценены размеры и объемная доля этих кристаллических фрагментов и установлено, что последняя составляет малую долю от массы образцов; при этом показано, что основные различия в дифрактограммах образцов *A* и *B* связаны именно с включениями пироуглерода в образцах типа *B*, хотя и существенно модифицированными в процессе высокотемпературной реакции с хлором.

Работа выполнена при поддержке Российской программы „Фуллерены и атомные кластеры“ и гранта INTAS 00-761.

## Список литературы

- [1] Н.Ф. Федоров, Г.К. Ивахнюк, Д.Н. Гаврилов. ЖПХ, **55** (1), 272 (1981).
- [2] С.К. Гордеев, А.В. Вартанова. ЖПХ, **66** (7), 1080 (1994).

- [3] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, А.М. Данишевский, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТТ, **41** (5), 891 (1999).
- [4] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФТТ, **41** (8), 1484 (1999).
- [5] Y. Chen, J.E. Gerald, L.T. Chadderton, L. Chafon. Appl. Phys. Lett., **74** (19), 2782 (1999).
- [6] Y. Yu, E.G. Wang. Appl. Phys. Lett., **74** (20), 2948 (1999).
- [7] A.W. Moore, S.L. Strong, G.L. Doll et al. J. Appl. Phys., **65**, 5109 (1993).
- [8] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, А.М. Данишевский, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТП, **35** (9), 690 (2001).
- [9] В.Е. Warren. Phys. Rev., **59**, 693 (1941).
- [10] Yu.G. Gogotsi, I.-D. Jeon, M.J. Mc Nallen. J. Mater. Chem., **7** (9), 1841 (1997).
- [11] А.М. Данишевский, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. ФТТ, **43** (1), 132 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

## X-ray diffraction application in studying structure of nanoporous carbon obtained from carbide materials

R.N. Kyutt, A.M. Danishevskii, E.A. Smorgonskaya, S.K. Gordeev<sup>+</sup>

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Central Research Institute for Materials,  
121014 St. Petersburg, Russia