

УДК 544.23.022:544.77.022:544.77.023.5

**ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРЫ
ВЫСОКОЗОЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЙНИЯ****Ю.В. Ларичев^{1,2}, А.П. Коскин¹, П.М. Елецкий¹, С.А. Полуянов¹, Ф.В. Тузиков^{1,2},
А.В. Ищенко¹, Д.А. Зюзин¹**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
E-mail: ylarichev@gmail.com²*Новосибирский государственный университет**Статья поступила 22 января 2014 г.*

Из различных реагентов в одну стадию приготовлены наноструктурированные углерод-кремнеземные композиционные материалы. Проведена их характеристика методами БЭТ, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Предложен эффективный метод количественного анализа структурно-дисперсных характеристик темплатной фазы кремнезема в данных композитах.

Ключевые слова: углерод-кремнеземные композиты, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, малоугловое рентгеновское рассеяние, контрастирование.

ВВЕДЕНИЕ

Высокозолевые микропористые углеродные материалы представляют большой интерес для использования в качестве катализаторов и носителей, адсорбентов и суперконденсаторов [1—8]. Как правило, данные материалы состоят из высокодисперсной оксидной матрицы с нанесенной на нее углеродной фазой. При этом обе фазы могут обладать многофункциональным действием, например, обеспечивать повышенную прочность, изменять кислотно-основные свойства поверхности, проводимость материала. Кроме того, оксидная фаза может быть использована как темплатная, размеры частиц которой и будут определять структурные и текстурные свойства нанесенной на нее углеродной фазы [9, 10]. В настоящее время большое распространение получает концепция самосборки, когда в ходе приготовления осуществляется протекание реакций синтеза всех компонентов будущего композита в одну стадию [5—8].

Характеризация дисперсных частиц в многокомпонентной реакционной смеси — одна из важных задач исследования композитов, полученных таким способом. В частности, отсутствие данных о дисперсности частиц темплата в начальные моменты синтеза затрудняет эффективное управление процессом получения композитов с заданными структурными и текстурными свойствами. Это обусловлено тем, что при начальных условиях синтеза до проведения высокотемпературной обработки такие системы представляют собой, как правило, высокодисперсные разупорядоченные объекты, содержащие, как минимум, две различные фазы. Сильное уширение рефлексов и наличие рентгеноаморфных гало в дифрактограммах высокодисперсных образцов затрудняет применение метода рентгеновской дифрактометрии [6, 7, 11]. Электронная микроскопия не всегда информативна из-за локальности анализа, а также, в ряде случаев, из-за невы-

сокого контраста между оксидной и углеродной фазами. Адсорбционные методы позволяют определить величину общей удельной поверхности композита, однако из этих данных сложно сделать какие-либо выводы о структурно-дисперсных характеристиках отдельных фаз, входящих в его состав [12, 13]. Таким образом, разработка методов и методик, позволяющих получать селективную информацию о структурно-дисперсных характеристиках фаз, входящих в состав таких композитов, представляет большой интерес как для понимания природы образования подобных функциональных материалов, так и целенаправленного создания композитов с заданными свойствами. Одним из таких методов является метод малоуглового рассеяния (МУРР), позволяющий решать подобные задачи при определенных условиях.

Цель данной работы — показать основные возможности и преимущества метода МУРР с использованием контрастеров на примере анализа высокодисперсных углерод-кремнеземных композитов, полученных из различных прекурсоров в одну стадию.

Исследованные в работе C/SiO₂ композиты и получаемые углеродные материалы на их основе представляют интерес в качестве катализаторов газофазного нитрования и алкилирования ароматических соединений как более дешевые аналоги ранее применяемых твердофазных систем, модифицированных сульфосодержащими группами [14—16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. В качестве объектов исследования в данной работе были использованы углерод-кремнеземные композиты, приготовленные из различных предшественников: 1) композит РШ-465 получен, согласно [17], карбонизацией рисовой шелухи при $T = 465$ °С (рисовая шелуха в основном состоит из целлюлозы, лигнина и кремнезема, ее карбонизация — простой и удобный способ получения C/SiO₂ композита в одну стадию); 2) композит ТНФ-330 также был синтезирован в одну стадию при совместном ступенчатом нагреве битума (БН 70/30) и тетраэтоксисилана в присутствии серной кислоты. Расплавленный битум смешивали с тетраэтоксисиланом и к полученной смеси по каплям при интенсивном перемешивании добавляли серную кислоту. После затвердевания жидкой смеси образец прокаливали при $T = 330$ °С в течение 4 ч. Для выделения и анализа углеродной фазы в чистом виде углерод-кремнеземные композиты обрабатывали вначале 4 М раствором соляной кислоты (удаление примесей щелочно-земельных металлов) и далее 40 % раствором HF при перемешивании при 90 °С в течение 1 ч в тefлоновой плоскодонной колбе с магнитной мешалкой (образцы РШ-465-HF и ТНФ-330-HF соответственно).

Физико-химические методы исследования полученных материалов

Рентгеновская дифрактометрия. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра HCG 4-C (Freiberger Präzisionsmechanik, Germany), с графитовым монохроматором на дифракционном пучке, трубка с медным анодом, длина волны λ 1,54184 Å.

Электронная микроскопия. Электронно-микроскопические исследования образцов проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0,14 нм. Для определения химического состава использовали EDX-спектры.

Измерение удельной поверхности (БЭТ). Измерения текстурных характеристик образцов проводили по физической адсорбции N₂ при температуре 77 К с использованием автоматизированной волюметрической адсорбционной установки ASAP-2400.

Малоугловое рентгеновское рассеяние. Для получения данных МУРР использовали дифрактометр S3 MICRO (HECUS) с точечной коллимацией и трубкой с медным излучением (CuK_α, 50 В). Измерения рентгенограмм проводили в интервале векторов h от 0,01 до 0,6 Å⁻¹, где $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$. Образцы для исследования помещали в стеклянный капилляр диаметром 1,5 мм с толщиной стенок 0,1 мм. Для селективного выделения из суммарного рассеяния всего образца сигнала рассеяния только от дисперсного SiO₂ использовали разработанную нами методику полного контраста на основе перфторуглеродных соединений [18, 19]. Использование

специальных контрастеров (перфторбензол и др.) позволяет селективно маскировать сигнал рассеяния одной из фаз в системе и наблюдать рассеяние от интересующего в данный момент компонента [19]. Для обработки экспериментальных данных и расчета из них распределений частиц по размерам использовали программу GNOM из пакета программ ATSAS [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, *a* приведен снимок ПЭМ для образца РШ-465. На снимке наблюдается аморфная структура, из которой визуально достаточно сложно выделить участки, относящиеся к углероду или кремнезему. В EDX спектре от наблюдаемого участка видны интенсивные сигналы от углерода, кислорода и кремния, что подтверждает наличие данных компонентов в образце (см. рис. 1, *a*, вклейка). Кроме этих сигналов в EDX спектре также наблюдается калий, ионы которого изначально содержались в рисовой шелухе [17] и после ее термообработки остались в составе композита. Для образца ТНФ-330, по данным ПЭМ, наблюдается сходная картина, но визуально на снимке можно различить как аморфные области, вероятно, относящиеся к кремнезему, так и области, имеющие некоторое упорядочение, которые могут быть отнесены к углероду (см. рис. 1, *б*). В EDX спектре от наблюдаемого участка также видны интенсивные сигналы от углерода, кислорода и кремния (см. рис. 1, *б*, вклейка). Характерные размеры разделенных областей на снимке ПЭМ составляют от единиц до десятков нанометров.

Определение фазового состава проведено по данным РФА. На рис. 2, *a* приведены дифрактограммы образцов РШ-465, ТНФ-330 и пористого силикагеля (кремнезема), взятого в качестве образца сравнения. Основные характеристики используемого силикагеля приведены в работе [21]. Как видно, для углерод-кремнеземных композитов характерна рентгеноаморфная структура с широким пиком, который по положению максимума близок к аналогичному пику от структуры кремнезема, но сдвинут в сторону больших углов, что может происходить вследствие наложения на пик присутствующей в образце углеродной фазы. Для получения информации только об углеродной фазе были сняты дифрактограммы образцов РШ-465—HF и ТНФ-330—HF, показанные на рис. 2, *б*, для сравнения там же приведена дифрактограмма пористого графитоподобного углеродного материала сибунита [22]. Основные характеристики данного углеродного материала приведены в работах [23, 24]. Как видно, имеется удовлетворительное соответствие между наблюдаемыми рефлексам от полученных углеродных материалов и образца сравнения. Сильное уширение рефлексов для углеродных материалов свидетельствует о значительном разупорядочении и, возможно, высокой дисперсности отдельных частиц углеродных материалов. Появление пика около $\sim 10^\circ$ на дифракционной картине образца РШ-465—HF связано, по-видимому, с изменениями в наноструктуре объекта под воздействием плавиковой кислоты.

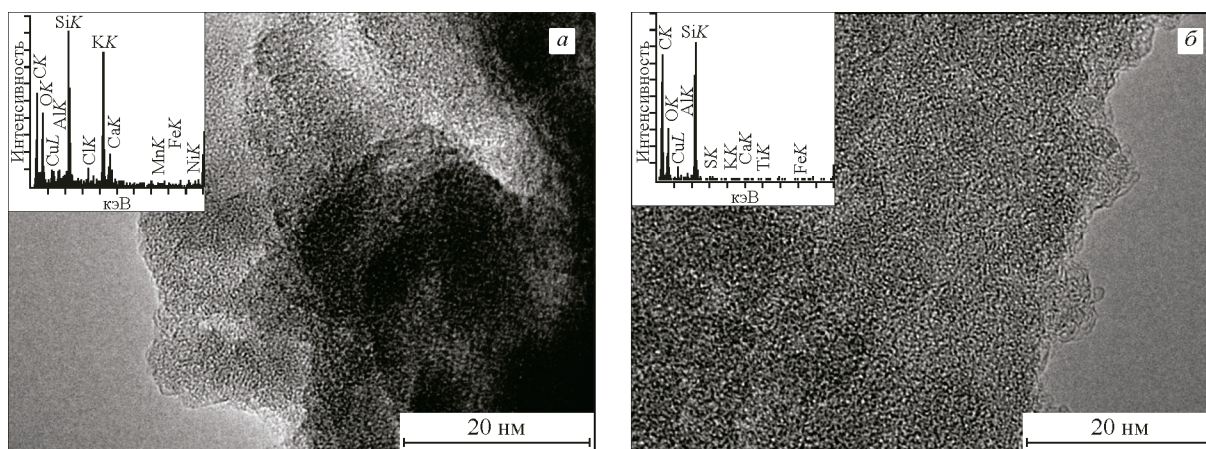


Рис. 1. ПЭМ изображение для образца РШ-465 (*a*) и ТНФ 330 (*б*).
На врезках приведены спектры EDX от анализируемых участков образцов соответственно

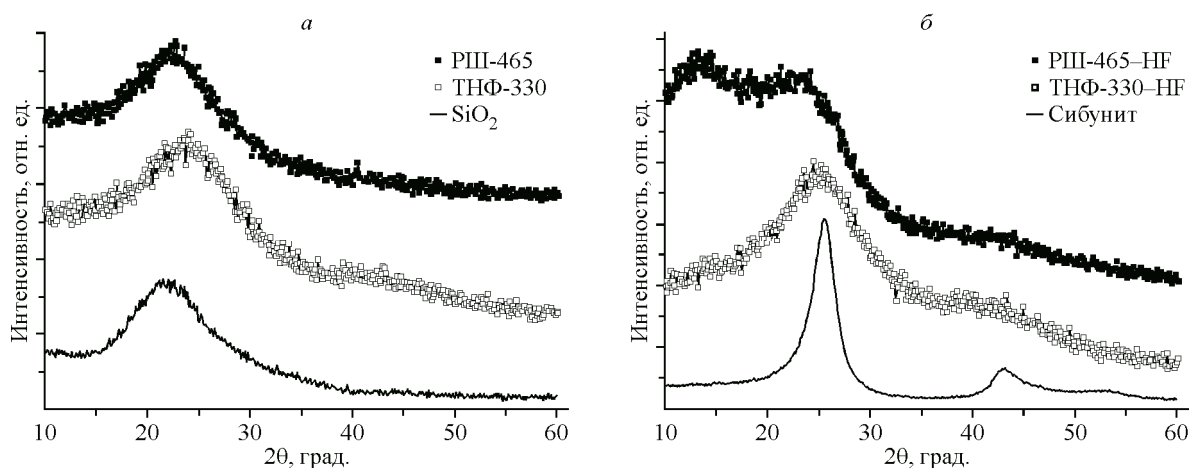


Рис. 2. Дифрактограммы композитов РШ-465, ТНФ-330 и SiO_2 (а) и углеродсодержащих образцов РШ-465—HF, ТНФ-330—HF после удаления из них фазы кремнезема и сибунита (б)

Методом БЭТ были получены текстурные характеристики как самих углерод-кремнеземных композитов, так и полученных из них удалением SiO_2 образцов. В табл. 1 приведены основные текстурные характеристики и содержание кремнезема. Содержание кремния в образцах было определено элементным анализом (АЭС-ИСП). Из таблицы видно, что текстурные характеристики исходных исследуемых образцов различны: удельная поверхность образца РШ-465 значительно больше, чем образца ТНФ-330. Кроме того, процесс удаления кремнезема при обработке образцов плавиковой кислотой по-разному влияет на дальнейшее развитие поверхности. Так, для образца РШ-465 этот эффект минимален, тогда как для ТНФ-330 наблюдается значительное увеличение удельной поверхности.

Как видно из данных табл. 1, наноструктура углеродной фазы в изученных композитах разная. Сведений о текстурных характеристиках другой составляющей обоих композитов — о кремнеземе методом БЭТ получить не удается.

Малая поверхность образца ТНФ-330 по сравнению с поверхностью образца РШ-465, вероятно, обусловлена тем, что при сходных размерах частицы кремнезема в ТНФ-330 имеют более плотную упаковку и более тесный контакт с углеродной матрицей. Это приводит к практически полному отсутствию доступной поверхности для адсорбции азота в исходном композите, но к резкому увеличению данной величины после удаления кремнезема. Однако количество углеродной фазы в образце ТНФ-330, по-видимому, неоптимально, что препятствует развитию большой удельной поверхности. Следует отметить, что некоторое количество кремнезема все же остается в образцах и после обработки образца плавиковой кислотой (см. табл. 1). Вероятно, в данном случае частицы кремнезема полностью инкапсулированы в углеродной матрице и поэтому недоступны для выщелачивания.

Использование традиционных методов исследования применительно к углерод-кремнеземным композитам не позволяет получить количественную информацию о дисперсности другой фазы — темплатной фазы кремнезема. Для решения данной задачи был использован метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

Исследование образцов методом МУРР показало, что углерод-кремнеземные композиты обладают высокой интенсивностью рассеяния, что свидетельствует о наличии в них больших количеств неоднородностей электронной плотности, имеющих размеры в наноразмерном диапазоне (рис. 3, а и б). Интенсивность рассеяния от ТНФ-330 несколько выше, чем

Т а б л и ц а 1

Текстурные характеристики образцов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	SiO_2 , вес. %
РШ-465	152	0,15	58
РШ-465—HF	165	0,14	0,8
ТНФ-330	≤ 1	—	25
ТНФ-330—HF	26	0,03	0,4

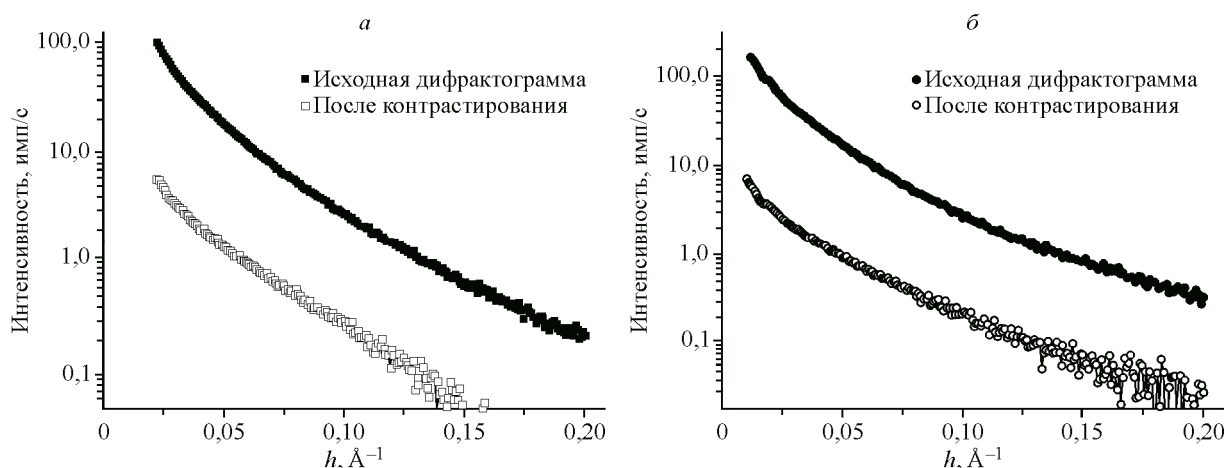


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы до и после контрастирования для РШ-465 (а) и ТНФ-330 (б)

для РШ-465, что согласуется с ранее сделанным предположением о наличии в этом образце мелких частиц кремнезема с высокой плотностью упаковки, поскольку интенсивность малоуглового рассеяния от образца прямо пропорциональна количеству рассеивающей дисперсной фазы в нем [25]. Поскольку C/SiO_2 образцы содержат как углерод, так и кремнезем, то полученные малоугловые рентгенограммы обусловлены как рассеянием рентгеновских лучей на частицах углерода, так и на частицах кремнезема, и на местах контакта этих фаз друг с другом [25, 26]. Таким образом, рассчитанные от малоугловых дифрактограмм распределения частиц по размерам включают в себя размеры частиц кремнезема, углеродных частиц и информацию о размерах областей контакта этих фаз (рис. 4, а и б). Поскольку непосредственно выделить на суммарном распределении частиц по размерам область, относящуюся именно к частицам кремнезема, затруднительно, то необходимо использовать дополнительные методики. Иногда получение селективной информации о размерах частиц кремнезема можно осуществить вычитанием из кривой малоуглового рассеяния углерод-минерального композита соответствующей кривой от углеродной фазы, уже очищенной от кремнезема [11]. Однако применение этого подхода требует полного удаления кремнезема из композита при сохранении исходной структуры и текстуры углеродной фазы, что возможно в редких случаях. В силу того, что выполнение данных условий сложно контролировать, была использована альтернативная методика, заключающаяся в контрастировании углеродной фазы жидким контрастером с эквивалентной плотностью [18,

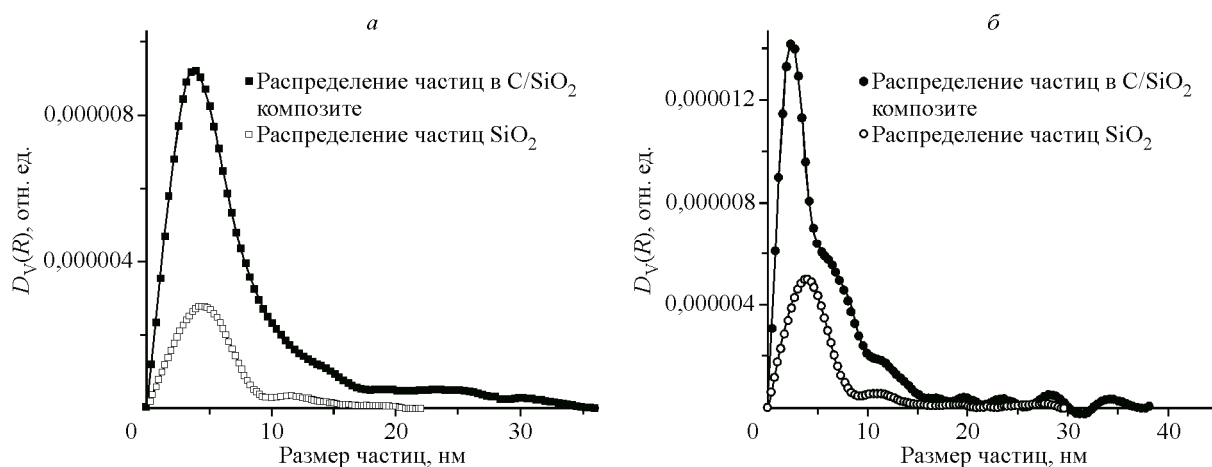


Рис. 4. Объемное распределение частиц по размерам для исходных композитов и для фазы кремнезема в них: РШ-465 (а) и ТНФ-330 (б)

19]. Подбор состава контрастера (перфторбензол/гептан) осуществляли эмпирически по достижению минимального остаточного сигнала малоуглового рассеяния. Для контрастирования углеродной фазы в образцах оптимальной величиной оказалась плотность контрастера, равная $1,4 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$, что примерно соответствует плотности древесного угля, полученного при низких температурах [27—29]. Применение этого контрастера позволяет селективно погасить рассеяние от углеродной матрицы и получить остаточный сигнал малоуглового рассеяния преимущественно от частиц кремнезема, поскольку они имеют большую плотность ($2,2 \text{ г/см}^3$) и не могут быть законтрастированы используемой жидкостью. При дальнейшем повышении плотности контрастера наблюдается эффект обратного контраста — увеличение интенсивности малоуглового сигнала из-за рассеяния рентгеновского излучения на углеродной фазе, находящейся в более плотном контрастере.

На рис. 3, *a* и *б* показаны кривые малоуглового рассеяния до и после применения методики контрастирования. Видно, что использование контрастеров приводит к существенному понижению интенсивности малоугловых дифрактограмм, что объясняется как уменьшением количества рассеивающей фазы (наблюдается эффективное рассеяние только от кремнезема), так и дополнительным поглощением рентгеновского излучения самим контрастером. На рис. 4, *a* и *б* показаны соответствующие распределения частиц по размерам, рассчитанные от полученных малоугловых дифрактограмм до и после использования контрастирования. Видно, что распределения частиц кремнезема по размерам отличаются от суммарных распределений частиц по размерам в углерод-кремнеземных композитах. Стоит отметить, что для образца РШ-465 оба распределения достаточно гладкие, без характерных особенностей, тогда как для образца ТНФ-330 в суммарном распределении характерна выраженная бимодальность в диапазоне от 1 до 15 нм, причем большей по размерам фракции хорошо соответствует полученное при контрастировании распределение частиц кремнезема.

В табл. 2 приведены основные структурные параметры, радиус инерции, среднелинейный размер и максимальный размер частиц кремнезема в полученных распределениях частиц по размерам. Как видно из данных табл. 2 и рис. 4, *a* и *б*, распределение частиц кремнезема в образце РШ-465 более однородное, чем для образца ТНФ-330, в котором при наличии относительно узкой фракции мелких частиц также имеется и более широкая по размерам фракция крупных частиц.

Как видно из полученных данных (см. табл. 2), наличие мелких частиц в композитах не всегда приводит к образованию высокой удельной поверхности (см. табл. 1). Тут может сказываться как плотная упаковка мелких частиц с большим количеством межчастичных контактов, недоступных для адсорбции азота, так и наличие крупных частиц, неблагоприятно влияющих на развитие пористости и удельной поверхности полученного материала. По всей вероятности, на образование крупных частиц кремнезема в образце ТНФ-330 могут влиять локальные перегревы, возникающие при перемешивании вязкой смеси прекурсоров обеих фаз при нагревании. Кроме того, избыток углеродсодержащего прекурсора также препятствует образованию высокопористой структуры. Таким образом, для достижения высокой пористости и однородного распределения кремнезема в образцах типа ТНФ-330 необходимо увеличивать объем-

Т а б л и ц а 2

Структурные параметры для фазы кремнезема в образцах РШ-465 и ТНФ-330 по данным, полученным из анализа малоугловых дифрактограмм

Образец	$R_g(\text{SiO}_2)$, нм	$D_{\text{сред}}(\text{SiO}_2)$, нм	$D_{\text{max}}(\text{SiO}_2)$, нм
РШ-465	$5,2 \pm 0,3$	5,6	22
ТНФ-330	$8,1 \pm 0,4$	5,2	30

Примечание. R_g — радиус инерции, основной структурный инвариант, получаемый из малоугловых данных [25]; $D_{\text{сред}} = \sum N_i D_i / \sum N_i$; D_{max} — максимальный размер частиц, наблюдаемый в полученных распределениях.

ную долю темплатной фазы кремнезема и оптимизировать эффективность перемешивания компонентов при приготовлении композиционного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя различные прекурсоры, простыми способами в одну стадию были приготовлены двухфазные наноструктурированные углерод-кремнеземные композиты. Полученные материалы были охарактеризованы комплексом физических методов исследования. Показано, что получение композитов при невысоких температурах термообработки приводит к образованию разупорядоченных наноструктурированных фаз, индивидуальные структурно-дисперсные характеристики которых достаточно трудно определить методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Для количественного анализа характеристик темплатной фазы кремнезема в композитах был применен метод малоуглового рассеяния с использованием методики контраста. Полученная информация о размерах частиц темплатного кремнезема может быть полезна как для понимания природы происходящих процессов в сложной системе, так и для целенаправленного варьирования условий синтеза для получения композитов с требуемыми характеристиками.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Э.М. Мороз за помощь при обсуждении ряда полученных результатов и К.В. Обиде за помощь в исследовании образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 14-03-31851-мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин Г.В., Кривонос О.И. // Рос. хим. журн. – 2007. – **51**, № 4. – С. 140.
2. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – **18**, № 2. – С. 189.
3. Li L., Song H., Chen X. // Micropor. Mesopor. Mat. – 2006. – **94**. – P. 9.
4. Choma J., Jedynak K., Marszewski M. et al. // Appl. Surface Sci. – 2012. – **258**. – P. 3763.
5. Kudo T., Ikeda Y., Watanabe T. et al. // Solid State Ionics. – 2002. – **152-153**. – P. 833.
6. Jena A., Munichandraiah N., Shivashankar S.A. // J. Power Sources. – 2013. – **237**. – P. 156.
7. Xiong H., Pham H.N., Datye A.K. // J. Catalysis. – 2013. – **302**. – P. 93.
8. Moreno-Castilla C., Maldonado-Hodar F.J., Carrasco-Marin F. et al. // Langmuir. – 2002. – **18**. – P. 2295.
9. Mel'gunov M.S., Mel'gunova E.A., Zaikovskii V.I. et al. // Langmuir. – 2003. – **19**, N 24. – P. 10426.
10. Valle-Vigon P., Sevilla M., Fuertes A.B. // Materials Chemistry and Physics. – 2013. – **139**. – P. 281.
11. Ларичев Ю.В., Елецкий П.М., Тузиков Ф.В. и др. // Катализ в промышленности. – 2013. – **2**. – С. 72.
12. Mel'gunov M.S., Fenelonov V.B., Gorodetskaya T.A. et al. // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – **229**, N 2. – P. 431.
13. Mel'gunov M.S., Fenelonov V.B., Leboda R. et al. // Carbon. – 2001. – **39**, N 3. – P. 357.
14. Коскин А.П., Голохваст К.С., Данилова И.Г. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – **3**. – С. 329.
15. Ghiaci M., Abbaspur A., Kia R. et al. // Cat. Comm. – 2007. – **8**. – P. 49.
16. Грейш А.А. // Рос. хим. журн. – 2004. – **48**. – С. 92.
17. Yeletsky P.M., Yakovlev V.A., Mel'gunov M.S. et al. // Micropor. Mesopor. Mat. – 2009. – **121**, N 1-3. – P. 34.
18. Ларичев Ю.В., Тузиков Ф.В. // Кинетика и катализ. – 2013. – **54**, № 5. – С. 669.
19. Larichev Yu.V., Tuzikov F.V. // J. Appl. Cryst. – 2013. – **46**, Part 3. – P. 752.
20. Konarev P.V., Petoukhov M.V., Volkov V.V. et al. // J. Appl. Cryst. – 2006. – **39**. – P. 277.
21. Larichev Yu.V., Moroz B.L., Bukhtiyarov V.I. // Appl. Surf. Sci. – 2011. – **258**. – P. 1541.
22. Ermakov Yu.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V. et al. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1987. – **32**. – P. 435.
23. Larichev Yu.V., Shlyapin D.A., Tsyurul'nikov P.G. et al. // Catal. Lett. – 2008. – **120**, N 3-4. – P. 204.
24. Ларичев Ю.В., Просвирун И.П., Шляпин Д.А. и др. // Кинетика и катализ. – 2005. – **46**, № 4. – С. 635.
25. Сверхун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
26. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V. et al. // J. Nanoparticle Res. – 2012. – **14**. – P. 1089.
27. Brown R.A., Kercher A.K., Nguyen T.H. et al. // Organic Geochemistry. – 2006. – **37**. – P. 321.
28. Оффан К.Б., Петров В.С., Ефремов А.А. // Химия растительного сырья. – 1999. – **2**. – С. 61.
29. Tsai W.T., Liu S.C., Hsieh C.H. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2012. – **93**. – P. 63.