

УДК 66.097.1:661.666:548.734:544.478.01

ВОЗМОЖНОСТИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**Э.М. Мороз***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: emoroz@catalysis.ru

Статья поступила 17 мая 2017 г.

Обсуждаются возможности использования рентгенографических методов при изучении углеродных материалов. Для определения фазового состава кристаллических материалов применен метод рентгенофазового анализа, реальной структуры — метод гармонического анализа дифракционных профилей, структурных особенностей и фазового состава наноматериалов — метод радиального распределения электронной плотности.

DOI: 10.26902/JSC20170805

Ключевые слова: рентгенографические методы, углеродные материалы, структура наноматериалов.

Большой ассортимент твердых пористых углеродных материалов (ПУМ), их широкое и бурно расширяющееся использование в современных технологиях требуют изучения их свойств. Различным аспектам исследования ПУМ посвящено огромное число публикаций, в частности, в монографиях [1—4] предпринята попытка систематизировать эти исследования с целью выявления общих закономерностей формирования их структурных и текстурных параметров на всех уровнях — от микроструктуры и микротекстуры (характерные размеры до нанометра) до макроструктуры и макротекстуры (размеры микрометр и более). Поскольку углеродные материалы имеют широкое применение в качестве сорбентов, носителей для катализаторов различных процессов и т.д., определение структурных характеристик чрезвычайно важно для понимания других свойств этих материалов: сорбционных, текстурных и т.д., а также химии поверхности. Что касается рентгенографических методов, то, в силу малых длин волн рентгеновского излучения, дающего дифракцию на твердом теле, эти методы используются только для характеристики атомной и реальной структуры, т.е. устройства первичных частиц, составляющих различные вторичные образования.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДАХ

Метод рентгенофазового анализа (РФА) для поликристаллических материалов основан на сопоставлении экспериментальной картины дифракции рентгеновских лучей от исследуемого объекта: положений пиков (или межплоскостных расстояний в кристаллической структуре) и их интенсивностей с известными данными различных картотек, которые содержат эти сведения для различных структур [5, 6]. Кроме того, возможно определять фазовый состав и для рентгеноаморфных или наноматериалов, имеющих размер первичных частиц — кристаллитов (или областей когерентного рассеяния — ОКР) около 1—3 нм. В этом случае применяют **метод радиального распределения атомов (РРА)** или **электронов (РРЭП)** [7—9], а определение

фазового состава основано на том, что, независимо от величины ОКР, в кривых РРЭП имеется информация о межатомных расстояниях и координационных числах всех фаз, входящих в объект исследования. В этом случае фазовый анализ проводится не по межплоскостным расстояниям, рассчитанным из дифракционных пиков, как это делается обычно в рентгенографии (метод РФА), а по совокупности межатомных расстояний (МА) и координационных чисел (КЧ), характерных для каждой фазы [9].

Метод гармонического анализа дифракционных пиков, основанный на анализе хода коэффициентов Фурье при разложении данных профиля дифракционного пика в ряд Фурье [10, 11], используется для определения реальной структуры поликристаллических материалов. Характеристики реальной структуры определяют из уширений и формы дифракционных пиков: это размеры ОКР, параметры распределения кристаллитов по размерам, величины микроискажений, дефекты упаковки. Часто в литературе эти характеристики называют субструктурными.

Кроме того, разупорядоченные материалы, в том числе и углеродные, исследовались модифицированным методом полнопрофильного анализа — методом исследования одномерно упорядоченных структур [12, 13].

Цель данной работы — показать возможности рентгенографических методов для исследования углеродных материалов с учетом особенностей их строения.

Проведение эксперимента. Для определения фазового состава и субструктурных характеристик обычно используют монохроматизированное или отфильтрованное от β -линий Cu -излучение. Для фазового анализа дифракционную картину фиксируют в диапазоне углов $5\text{--}70^\circ$ (по 2θ), для гармонического анализа — пики, обусловленные различным порядком отражений от одной кристаллографической плоскости в интервале углов, в ~ 5 раз превышающем ширину дифракционных пиков. Такой интервал сканирования обеспечивает хорошую фиксацию "хвостов" дифракционных пиков, необходимую для точного определения коэффициентов Фурье. Кроме того, в этом методе используют данные для профиля инструментальной ширины эталонного образца, профили дифракционных пиков которого определяются только такими параметрами как устройство гониометра, диаметр круга фокусирования, ширины щелей и т.д.

В методе РРЭП необходимо использовать излучение с короткой длиной волны (для серийных дифрактометров это трубки Mo , Ag , W). Как и многие другие рентгеновские методы, основанные на "одномерных" радиальных распределениях, анализ РРЭП стал интенсивно развиваться с 80-х гг. благодаря применению рентгеновского синхротронного излучения (СИ). Высокая интенсивность и широкий "белый" спектр СИ позволили существенно увеличить объем и качество получаемой информации, сократили время регистрации данных и дали толчок к развитию ряда комбинированных методик структурного исследования аморфных образцов, опирающихся на возможности синхротронного центра (SAXS/WAXS, WAXS/XAFS, SAXS/WAXS/XAFS и их модификаций) с использованием аномального рассеяния.

Разработанный в Институте катализа **сравнительный метод** [14, 15], основанный на сопоставлении модельных кривых РРЭП для структур крупноразмерных объектов с экспериментальными, полученными для нанобъектов такого же состава, дает возможность установить различия в их локальной структуре. Под локальной структурой понимают описание атомной структуры в малой области пространства ($0,2\text{--}1$ нм) независимо от размеров частицы, при этом получают сведения о МА и КЧ. Другой структурный метод — EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [16—19], в основе которого лежит анализ не дифракционной картины, а тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, также дает информацию о МА и КЧ в структуре. Значительным преимуществом этого метода по сравнению с РРЭП является селективность, т.е. в нем рассматриваются расстояния различных атомов относительно выбранного, тогда как в методе РРЭП суммируются все расстояния заданной величины, независимо от принадлежности. Неселективность метода РРЭП по сравнению с методом EXAFS может быть восполнена проведением экспериментов с использованием аномального рассеяния рентгеновских лучей, например, на станции синхротронного излучения. Важно, что в методе РРЭП, в отличие от EXAFS, получают абсолютные значения величин МА и КЧ для нескольких

координационных сфер в структуре, что определяет его успешное применение для установления фазового состава наноматериалов, состоящих из фаз с частицами менее 3 нм, которые обычно не выявляются при обычном фазовом анализе. Поскольку метод РРЭП (в англоязычной литературе его называют методом распределения парных функций — PDF) может применяться к материалам различного химического состава, его успешно использовал для изучения неграфитизированных термических саж еще в 1934 г. Уоррен [20].

В настоящее время анализ функции РРЭП (PDF) является признанным инструментом исследования сложных аморфных и частично упорядоченных объектов различного химического состава: жидкостей, стекол, нанесенных катализаторов и др. Многие из таких объектов содержат локально упорядоченные домены с размерами 1—2 нм и по современной терминологии являются наноструктурами.

В работе не приводятся методики расчета в перечисленных методах, их можно найти в цитированной литературе.

Использованные нами образцы для исследования представляли собой углеродные материалы, приготовленные различными методами; они были выбраны для демонстрации возможностей современных рентгенографических методов. Нами исследованы характеристики материалов, в основе которых лежит структура графита: активные угли (сарановый, березовый, ацетиленовая сажа, буроугольный полукокс), сибунит. Для них определяли субструктурные и структурные характеристики: степень кристалличности — K (из дифрактограмм по отношению суммы интегральных интенсивностей дифракционных пиков к интенсивности фона и сравнением таких же данных для полностью окристаллизованного графита); долю ароматического углерода — A (методом РРЭП по площадям и положениям координационных пиков, характеризующих межатомные расстояния атомов углерода в слое); степень трехмерной упорядоченности — γ (по величине межплоскостного расстояния d_{002}); размеры ОКР в ароматических слоях — L_a ; толщину пачек графитоподобных слоев или размер ОКР для направления, перпендикулярного графитовым слоям — L_c (по данным гармонического анализа профилей дифракционных пиков).

Представителем другого класса твердого углерода является алмаз. Субструктурные и структурные характеристики высокодисперсного алмаза изучали методом гармонического анализа профиля дифракционных пиков, при этом определяли: размер ОКР — L , наиболее вероятный размер — m_0 , ширину распределения кристаллитов по размерам — V , величину микроискажений — σ и величину МА (r), КЧ — методом РРЭП.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены субструктурные (K , A , γ , L_a , L_c) и структурные характеристики МА (r), КЧ для сибунита и графита. Рассмотрение таблицы показывает, что устройство этого углеродного материала — известного носителя для катализаторов — можно описать следующим обра-

Т а б л и ц а 1

Субструктурные характеристики												
Параметр	K	A	γ	$L_a, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$							
Сибунит	0,65	1,0	0,3	35	40							
Графит	1,0	1,0	1,0	>1000	>1000							
Структурные характеристики												
$r_{\text{сиб}}, \text{Å}$	1,44	2,45	2,90	3,36		3,78		4,29		4,88		5,10
$r_{\text{граф}}, \text{Å}$	1,42	2,46	2,84	3,37	3,66	3,76	4,17	4,26	4,41	4,92	5,05	5,13
КЧ _{сиб}	2,2	6,0	3,6	2,5		13,1		18	Пики размыты			
КЧ _{граф}	3	6	3	2	12	6	12	6	12	6	24	6

Т а б л и ц а 2

Субструктурные характеристики углей

Уголь	$L_a, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	$d_{002}, \text{Å}$	γ	A	K
Сарановый	40	33	3,46	0,3	0,95	0,7
Березовый	30	13	3,71	0,14	0,8	0,6
Буроугольный полукокс	23	11	3,53	0,28	0,6	0,55
Ацетиленовая сажа	40	28	3,71	0,14	0,85	0,7

зом. Когерентно рассеивающая область представляет собой глобулу диаметром $\sim 35\text{--}40 \text{Å}$. В такой глобуле сохраняется слоистая структура, однако межплоскостное расстояние вдоль оси c $d_{002} = 3,46 \text{Å}$ увеличено (для графита $d_{002} = 3,33 \text{Å}$), что связано с азимутальной ориентацией графитовых сеток, определяемой коэффициентом γ , равным 0,3 для сибунита и 1,0 для графита. Поскольку степень кристалличности сибунита составляет 0,65 (вместо 1,0, как у графита), можно заключить, что кроме трехмерно окристаллизованных образований в образце присутствуют двумерные образования в виде шестиугольников, т.е. весь углерод в сибуните ароматический ($A = 1,0$). Приведенные из кривых РРЭП данные показывают, что межатомные расстояния r для сибунита и графита близки, а КЧ несколько различаются, что связано, по-видимому, с различиями в их субструктурном строении.

Активные угли используются в качестве носителей для катализаторов. Сведения об их структурных характеристиках важны при рассмотрении структуры нанесенных на эти носители металлических катализаторов [21, 22]. В табл. 2 и 3 показаны данные по субструктуре и структуре для активных углей, различающихся пористой структурой.

Из табл. 2 видно, что все угли высокодисперсны, наибольшей разупорядоченностью характеризуются березовый и ацетиленовая сажа ($\gamma = 0,14$), самые малые величины кристалличности и ароматичности у буроугольного полукокса ($K = 0,55$, $A = 0,6$). Дифрактограммы всех углей имеют размытые пики 0.0.2 и асимметричные 1.1.0 и 1.1.2, что характерно для разупорядоченных слоистых структур.

Данные табл. 3, где приведены структурные характеристики, показывают, что угли различаются дальним порядком: хорошо определяются расстояния между атомами, принадлежащие углеродному кольцу — это первые координационные сферы ($r = 1,42, 2,46, 2,84 \text{Å}$), а межслоевые расстояния ($r = 3,34, 3,63, 4,15, 4,38 \text{Å}$) размыты по величине, что связано с низкими значениями γ .

Т а б л и ц а 3

Структурные характеристики активных углей и графита

Графит		Сарановый уголь	Березовый уголь	Буроугольный полукокс	Ацетиленовая сажа
$r, \text{Å}$	КЧ	$r, \text{Å}$	$r, \text{Å}$	$r, \text{Å}$	$r, \text{Å}$
1,42	3	1,45	1,46	1,49	1,42
2,46	6	2,47	2,49	2,47	2,47
2,84	3	2,90	2,91	2,90	2,91
3,34	1	3,34	3,33	3,39	3,39
3,63	6	3,76	—	—	3,76
3,75	6	—	3,83	3,80	—
4,25	6	4,30	4,35	4,32	4,27
4,38	9	—	—	—	—
5,02	18	5,10	5,07	5,10	5,01

Субструктурные и структурные характеристики для высокодисперсного алмаза

	Субструктурные характеристики											
	$L, \text{Å}$				$m_0, \text{Å}$		V		σ			
	20	10	230	—								
$r_{\text{эксп}}, \text{Å}$	1,58	2,54	3,02	3,46	3,90	4,38	4,78					
$r_{\text{выч}}, \text{Å}$	1,54	2,52	2,96	3,57	3,89	4,37	4,63	5,16	5,75	6,27	6,78	
КЧ _{эксп}	2,4	11,4	10,1	3,0	10,0	22,0	14,0	15,0	Пики размыты			
КЧ _{выч}	4	12	12	6	12	24	16	18	16	24	24	

Высокодисперсные алмазы широко применяются в промышленности и их структурные и субструктурные характеристики часто определяют способ их применения. Исследованный нами алмаз получен методом ударного сжатия, имеет характерную для алмаза дифракционную картину, увеличенный по сравнению со стандартным значением параметр ячейки $a = 3,574 \text{ Å}$ и уширенные пики. Анализ Фурье-коэффициентов показал, что уширение дифракционных пиков обусловлено только размерами ОКР (20 Å), а микроискажения в кристаллитах отсутствуют.

В табл. 4 приведены данные по субструктуре для высокодисперсного алмаза, полученные гармоническим анализом профилей пиков, а также структурные характеристики по данным РРЭП. В предположении, что распределение кристаллитов по размерам логнормальное, субструктура охарактеризована следующими параметрами: L — средний размер ОКР, m_0 — наиболее вероятный размер, V — величина, характеризующая ширину распределения кристаллитов по размерам, σ — значение микроискажений, структурные данные представлены значениями МА (r) и КЧ.

Рассмотрение таблицы показывает, что межатомные расстояния высокодисперсного алмаза увеличены, координационные числа занижены и не проявляются для $r > 5 \text{ Å}$, что, по-видимому, связано с размерным эффектом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, представленный материал показывает, что применение комплекса рентгенографических методов дает достаточно полную информацию о фазовом составе, субструктурных и структурных характеристиках изученных углеродных наноматериалов.

Автор благодарит за полезные обсуждения всех, кто любезно предоставил образцы для исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Институт катализа, 1995.
2. Кинле Х., Балер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984.
3. Кугатов П.В. // Башкир. хим. журн. – 2011. – **18**, № 1. – С. 1.
4. Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – **9**, № 5. – С. 609.
5. *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD, Release 2008: Fachinformationszentrum Karlsruhe D #8211; 1754 Eggenstein #8211; Leopoldshafen, Germany, 2008.
6. *Powder Diffraction File*. PDF-2: International Center for Diffraction Data. USA, 2009.
7. Billinge S.J.L. // *Z. Kristallogr.* – 2007. – **26**, Suppl. – P. 17.
8. Rempel A.A., Magerl A. // *Acta Crystallogr.* – 2010. – **A66**. – P. 479 – 483.
9. Мороз Э.М. // *Успехи химии.* – 2011. – **80**, № 4. – С. 315.
10. Богданов С.В., Мороз Э.М., Цыбуля С.В., Камбарова Т.Д., Шиндлер Х. // *Кинетика и катализ.* – 1984. – **25**, № 1. – С. 171.
11. Богданов С.В., Мороз Э.М., Цыбуля С.В. // *Кинетика и катализ.* – 1984. – **25**, № 5. – С. 1209.
12. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. // *J. Mol. Catal.* – 2001. – **58**. – P. 263.

13. Черепанова С.В. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**, Suppl 1. – С. 113.
14. Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Шефер К.И. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 269.
15. Пахарукова В.П., Мороз Э.М., Зюзин Д.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 2. – С. 288.
16. Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука, 1988.
17. de Groot F., Kotani A. // Core Level Spectroscopy of Solids. – N.Y.: CRC Press, 2008.
18. Мороз Э.М. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – **24**, № 2. – С. 1.
19. Мороз Э.М., Кривенцов В.В., Кочубей Д.И. // Журн. структур. химии. – 2010. – **50**, № 6. – С. 108.
20. Warren B.E. // J. Chem. Phys. – 1934. – **2**. – P. 551.
21. Parlitz B., Schnabel K.H., Sacharov A.J., Plavnik G.M., Dubinin M.M. // Z. Anorg. Allg. Chemie. – 1972. – **B389**. – S. 43 – 56.
22. Кайдонович З.В., Калишин Е.Ю., Гриценко В.И., Космамбетова Г.Р., Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Стрижак П.Е. // Теор. и эксперим. химия. – 2015. – **51**, № 4. – С. 230.