

УДК 538.9:539.2

СТРУКТУРА НАНОУГЛЕРОДНЫХ ФОРМ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА

© 2021 г. Д. В. Логинов^а *, В. Б. Пикулев^а, С. В. Логинова^а

^аПетрозаводский государственный университет, Петрозаводск,
Республика Карелия, 185910 Россия

*e-mail: logindm@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 25.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

Приведены результаты рентгенографических исследований образцов очищенного и термически модифицированного шунгитового углерода. Определены количественные характеристики ближнего порядка, построены пространственные модели областей ближнего упорядочения. Установлено, что структура этих областей может быть описана в рамках турбостратных моделей, представляющих собой наборы из пяти искаженных, разориентированных относительно друг друга графеновых листов размером 26×27 Å. Толщина кластера 15 Å. Среднее расстояние между листами 3.5 Å. В результате термической обработки образцов шунгитового углерода происходит отслоение графеновых листов. Толщина кластеров, образующих структуру областей ближнего упорядочения, уменьшается до 7 Å.

Ключевые слова: шунгитовый углерод, методы рентгенографии, пространственные модели, характеристики ближнего порядка.

DOI: 10.31857/S1028096021040099

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию структуры шунгитового углерода и продуктов, получаемых на его основе, на протяжении многих лет уделяют большое внимание. Его структурные особенности изучают с использованием различных экспериментальных методик и методов компьютерного моделирования [1–8]. Однако данные о структуре шунгитового углерода различаются. Как известно [9], термически расщепленный графит имеет структурные особенности, отличающие его от объемного графита. Можно предположить, что сходные изменения будут происходить в структуре термически модифицированного шунгитового углерода.

В работе приведены результаты исследования структуры обогащенного шунгитового углерода Шуньгского месторождения и термически модифицированного шунгитового углерода. Определены количественные характеристики ближнего порядка (радиусы и размытия (дисперсии) координатных сфер, координатные числа), построены 3D-модели областей ближнего упорядочения порошковых образцов из анализа кривых s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$. Показан результат применения моделей, представляющих собой совокупность хаотически разориентированных кластеров, для описания структуры областей ближнего упорядочения об-

разцов исходного и термически модифицированного шунгитового углерода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были исследованы порошковые образцы шунгитового углерода, прошедшего несколько циклов обогащения, и образцы термически расширенного шунгитового углерода, полученного из порошка исходного шунгитового углерода путем обработки в растворе 37% перекиси водорода с серной кислотой (5 : 1). На начальном этапе процесса интеркаляции смесь нагревали до 80°C, далее процесс шел при комнатной температуре в течение суток. Порошок затем был промыт в дистиллированной воде, остатки воды выпарены при температуре 60°C. Далее был проведен отжиг при температуре ~900°C в течение 5 мин. Для исследований полученный порошок был спрессован под давлением 0.26 МПа.

Структуру образцов изучали методами рентгенографии на дифрактометре ДРОН-6.0 (MoK α -излучение) в интервале углов от 2° до 145° в геометрии на прохождение. Обработку полученных дифрактограмм, расчет s -взвешенных интерференционных функций и кривых распределения парных функций осуществляли методом Финбака–Уоррена [10–14], который был применен ра-

нее к исследованию структуры природных и синтезированных углеродных материалов [7, 15]. В экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния $I(2\theta)$ были введены поправки на поглощение, поляризацию, были осуществлены их перевод в электронные единицы (эл. ед.) и преобразование к масштабу $I(s)$, где s – длина дифракционного вектора, по известной методике [10–14]. По кривой $I(s)$ были рассчитаны функции $H(s)$, которые представляют собой s -взвешенные интерференционные функции рассеяния $H(s) = si(s) \exp(-\alpha^2 s^2)$, где $i(s)$ – интерференционная функция рассеяния, определяемая как $i(s) = I(s) - f_c^2(s)$, $f_c(s)$ – функция атомного рассеяния j -го атома с поправкой на аномальную дисперсию [10, 12], $\exp(-\alpha^2 s^2)$ – множитель затухания, вводимый для уменьшения влияния ошибок эксперимента при больших значениях s . Функция $H(s)$ является подынтегральной для расчета кривой распределения парных функций $D(r)$ [11, 12]:

$$D(r) = 2\pi^2 r \rho_e Z_C + \int_0^{s_{\max}} s [I(s) - f_c^2(s)] \times \\ \times \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s) \sin(sr) ds,$$

где ρ_e – среднее значение электронной плотности материала, Z_C – число электронов в атоме углерода, $g^{-2}(s)$ – фактор обострения, повышающий контрастность интерференционной функции рассеяния $i(s)$ при больших значениях s [10, 12].

Кривая распределения парных функций характеризует распределение электронной плотности материала и может быть представлена в виде суммы распределений электронных плотностей отдельно взятых пар атомов с определенным межатомным расстоянием [12]. В случае однокомпонентного материала выражение для $D(r)$ имеет вид:

$$D(r) = \sum_{i=1}^M \frac{N_i}{r_i} \int_0^{s_{\max}} \frac{f_i^2(s)}{g^2(s)} \exp(-\alpha^2 s^2) \times \\ \times \exp(-\sigma_i^2 s^2) \sin(sr_i) \sin(sr) ds.$$

Координационные числа N_i ($i = 1, \dots, M$, M – число сфер) рассчитывали методом наименьших квадратов из кривых распределения парных функций при подборе радиусов координационных сфер r_i и их размытия σ_i с использованием метода сингулярного разложения [12]. Для расчета в первом приближении были приняты радиусы координационных сфер r_i , рассчитанные для гексагонального графита [16]. Методика определения количественных характеристик ближнего порядка описана в [12–15].

Поиск оптимальной пространственной модели, описывающей расположение атомов в областях ближнего упорядочения образцов, осуществляли в два этапа. На первом этапе строили 3D-модели, состоящие из разориентированных и смещенных относительно друг друга графеновых слоев. Для этого были использованы структурные параметры гексагонального графита. Были сформированы кластеры, в которых число слоев варьировалось от одного до десяти. Толщины слоев изменялись от 10 до 50 Å. Варьировалось расстояние между слоями и их взаимное расположение, углы разориентации слоев. Для сформированных моделей рассчитывали кривые s -взвешенных интерференционных функций, которые сравнивали с соответствующей экспериментальной кривой $H(s)$, и вычисляли фактор достоверности. На следующем этапе выбирали все модели, для которых фактор достоверности был не более 15%. Затем случайным образом формировали вакансии атомов углерода в слоях, варьировалось количество вакансий (до 10% от общего числа атомов), вносили случайные изменения в координаты атомов с целью искажения графеновых слоев, достижения оптимальной геометрии кластера и получения меньших значений факторов достоверности, рассчитанных по кривым s -взвешенных интерференционных функций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены для сравнения кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ образцов исходного и термически модифицированного шунгитового углерода и теоретически рассчитанная дифрактограмма гексагонального графита (JCPDS 41-1487). Первый максимум ($s = 1.78 \text{ \AA}^{-1}$) на кривой $I(s)$ исследуемого образца шунгитового углерода на 0.09 \AA^{-1} смещен в сторону меньших значений s по сравнению с максимумом 002 на теоретической кривой распределения интенсивности рассеяния гексагонального графита (рис. 1а). Наличие интенсивного первого максимума говорит о том, что структуру областей ближнего упорядочения могут образовывать стопки небольших по размеру графеновых слоев. Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния образцов до и после отжига показывает, что основные изменения кривой $I(s)$, возникающие в результате обработки, наблюдаются в области первого максимума: его интенсивность понижается, он становится асимметричным. Такие изменения формы первого максимума могут быть связаны с расщеплением стопок графеновых слоев. На рис. 1б представлены для сравнения экспериментальные кривые распределения парных функций исходного и модифицирован-

ного шунгитового углерода, которые свидетельствуют о том, что характер ближнего упорядочения в результате термической обработки исходного образца не изменяется.

Результаты расчета количественных характеристик ближнего порядка (радиусов r_i , размытий σ_i координационных сфер и координационных чисел N_i) для образца шунгитового углерода в сравнении с теоретическими расчетами для гексагонального графита представлены в табл. 1. Степень несоответствия экспериментальной кривой $D(r)$ образца шунгитового углерода и расчетной составила 4.0%. Из анализа данных, представленных в таблице, следует, что первое координационное число шунгита занижено на 0.6 по сравнению с данными для графита. Второе и третье координационные числа соответствуют значениям для графита в пределах погрешности эксперимента.

Координационное число для четвертой координационной сферы в шунгите в два раза выше, а для пятой сферы – почти в два раза ниже координационного числа для соответствующих сфер в структуре гексагонального графита. Таким образом, можно сделать предположение об искажении графеновых слоев или о присутствии атомов углерода в межслоевом пространстве. Максимальное отклонение радиусов координационных сфер составляет 0.04 \AA (для четвертой координационной сферы). Для последующих сфер наблюдается перераспределение атомов по координационным сферам при небольших отклонениях в радиусах сфер.

Таблица 1. Радиусы r_i , размытия σ_i координационных сфер и координационные числа N_i для образца шунгитового углерода в сравнении с данными для гексагонального графита

№ сферы	Графит		Шунгитовый углерод		
	$r_i, \text{ \AA}$	N_i	$r_i, \text{ \AA}$	$\sigma_i, \text{ \AA}$	N_i
1	1.42	3	1.43	0.09	2.4 ± 0.1
2	2.46	6	2.46	0.11	5.9 ± 0.2
3	2.84	3	2.86	0.10	2.9 ± 0.1
4	3.35	1	3.31	0.02	2.0 ± 0.1
5	3.68	15	3.69	0.10	8.3 ± 0.2
6	4.27	21	4.28	0.20	18.0 ± 0.4
7	5.01	30	5.00	0.22	22.0 ± 0.6
8	5.41	6	5.38	0.25	11.0 ± 0.5
9	5.67	3	5.71	0.12	4.1 ± 0.5
10	6.08	30	6.10	0.32	21.0 ± 0.6
11	6.57	29	6.45	0.22	28.0 ± 0.7
12	7.06	33	7.08	0.20	24.0 ± 0.8

$\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ \AA}; \Delta \sigma_i = 0.02 \text{ \AA}$

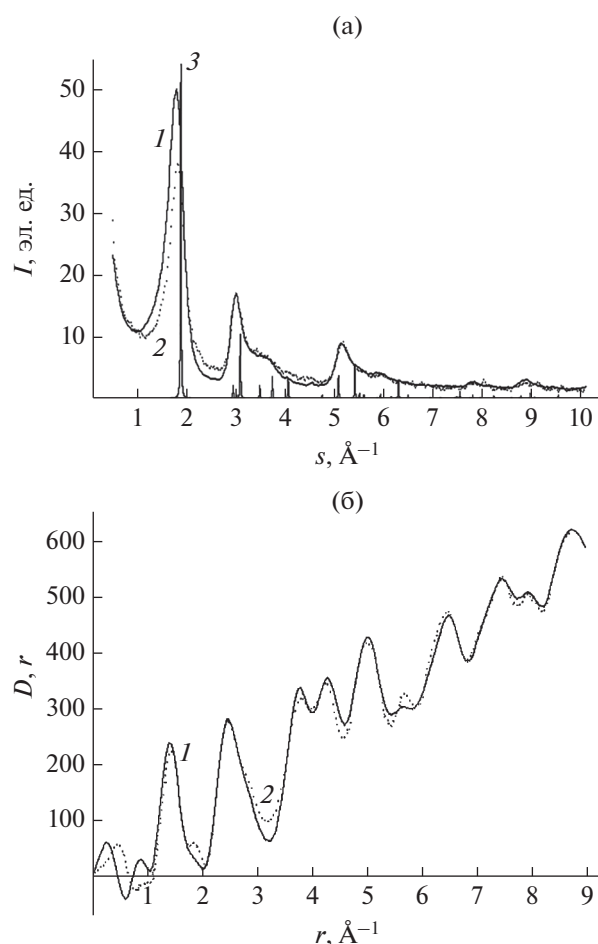


Рис. 1. Зависимости $I(s)$ (а) и $D(r)$ (б) для образцов исходного (1), термически модифицированного шунгитового углерода (2) и теоретическая дифрактограмма гексагонального графита (3).

Анализ количественных характеристик ближнего порядка позволяет говорить о том, что структура областей ближнего упорядочения в образцах шунгитового углерода состоит из фрагментов графитоподобных слоев. В ходе поиска моделей структуры областей ближнего упорядочения исходного и модифицированного шунгитового углерода было установлено, что вторичный уровень структуры может быть описан в виде наборов, искаженных графеновых слоев размером $26 \times 27 \text{ \AA}$. Турбостратные модели исходного шунгитового углерода состоят из пяти слоев, после отжига происходит их расщепление в стопках, и число слоев уменьшается до трех. Среднее расстояние между листами 3.5 \AA . На вставке рис. 2а показана одна из возможных моделей, для которой значение фактора недостоверности составило $R_p = 11.7\%$. Толщина кластера, описывающего структуру областей ближнего упорядочения исходного шунгитового углерода, составляет 15 \AA . Общее число атомов в исходном кластере было

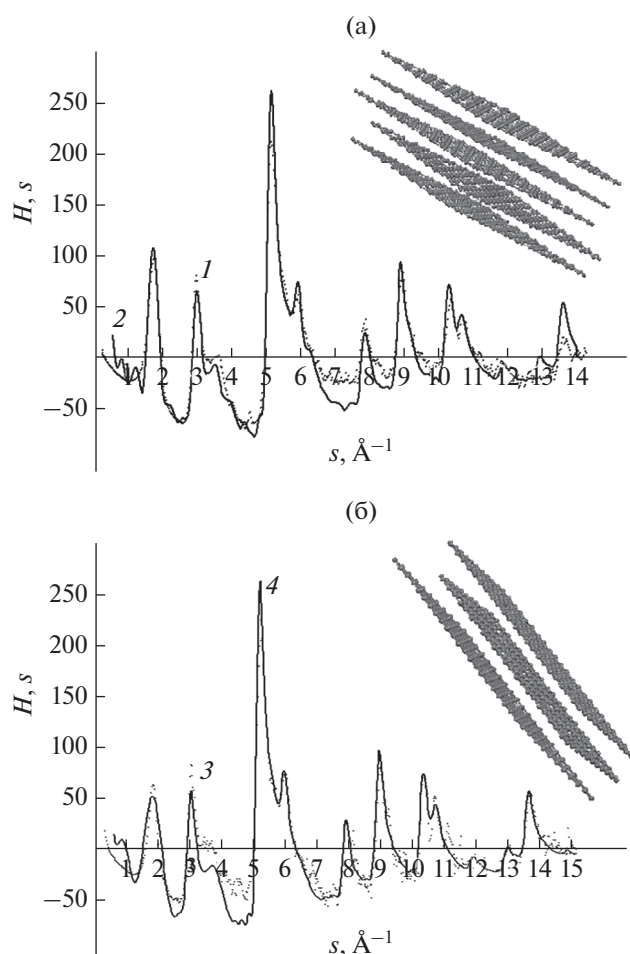


Рис. 2. Кривые s -взвешенных интерференционных функций: а – образца шунгитового углерода (1), модели (2); б – образца, термически модифицированного шунгитового углерода (3), модели (4). На вставках показаны возможные модели областей ближнего упорядочения исходного и термически модифицированного шунгитового углерода.

1430, после формирования вакансий (3.3%) число атомов уменьшилось до 1383. Углы разворота каждого слоя относительно предыдущего составляют: 1.96° , 2.00° , 1.68° , 2.60° . Углы поворота слоев относительно оси, перпендикулярной первому слою: -3.75° , 9.47° , 4.30° , 4.71° . Смещение слоев в двух направлениях в плоскости слоя относительно каждого предыдущего изменялось от 1.42 до 2.46 Å. Полученные данные согласуются с результатами [1].

Один из возможных кластеров, описывающих структуру образцов модифицированного шунгитового углерода (рис. 2б, вставка), состоит из трех графеновых слоев указанных выше размеров. Фактор недостоверности модели равен 13.7%. Толщина кластера уменьшается до 7 Å. Число атомов в кластере 831. Углы разворота слоев составляют 1.96° , 2.00° . Углы поворота слоев отно-

сительно оси, перпендикулярной первому слою, и смещения слоев в плоскости слоя относительно плоскости каждого предыдущего не изменяются. Величины независимых смещений атомов из положений равновесия составили от 0.01 до 0.22 Å в плоскости слоя и перпендикулярно ему.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что области ближнего упорядочения образцов шунгитового углерода до и после термической обработки состоят из искаженных разориентированных графеновых слоев, сгруппированных в кластеры размерами $26 \times 27 \times 15$ и $26 \times 27 \times 7$ Å соответственно. В кластерах до 3% углеродных позиций вакантны. При термической обработке интеркалированных образцов шунгитового углерода число искаженных графеновых слоев в кластерах, образующих структуру этих материалов, уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheka E.F., Rozhkova N.N. // Int. J. Smart Nano Mater. 2014. V. 5. P. 1.
2. Резников В.А., Полеховский Ю.С. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94.
3. Rozhkova N.N., Emel'yanova G.I., Gorlenko L.E. et al. // Smart Nanocomposites. 2010. V. 1. P. 71.
4. Mosin O.V., Ignatov I. // Int. J. Adv. Sci. Tech. Res. 2013. V. 3. № 11–12. P. 9.
5. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г. и др. // Журн. радиоэлектроники. 2019. № 4. С. 1684. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2019.4.1>
6. Голубев Е.А. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 995.
7. Логинов Д.В., Алешина Л.А., Фофанов А.Д. // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2010. № 8. С. 99.
8. Кучер Е.В., Фофанов А.Д., Никитина Л.А. // Исследовано в России. 2002. № 102. С. 1113. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/102.pdf>
9. Yakovlev A.V., Finaev A.I., Zabad'kov S.L., Yakovleva E.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. № 11. P. 1741.
10. Warren B.E. X-Ray Diffraction. New York: Dover Publications, INC., 1969. 563 p.
11. Finbak C., Borgen O. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 5. P. 829.
12. Aleshina L.A., Malinenko V.P., Phouphanov A.D. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 87. P. 350.
13. Aleshina L.A., Loginova S.V. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 4. P. 531.
14. Алешина Л.А., Фофанов А.Д., Осауленко Р.Н. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 5. № 3. С. 436.
15. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 2010. № 12. С. 37.
16. Pikulev V.B., Loginov D.V., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 4. P. 872. <https://doi.org/10.1134/S1027451017040267>

Structure of Nanocarbon Forms on the Basis of Schungite

D. V. Loginov^{1,*}, V. B. Pikulev¹, S. V. Loginova¹

¹*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910 Russia*

**e-mail: logindm@mail.ru*

The results of X-ray studies of samples of purified and thermally modified schungite carbon are presented. Quantitative characteristics of short-range order are determined, and 3D models of short-range ordering regions are presented. It is found that the structure of these regions can be described by turbostratic models, which are sets of five distorted, disoriented relative to each other graphene sheets with sizes of $26 \times 27 \text{ \AA}$. The cluster thickness is 15 \AA . The average distance between the sheets is 3.5 \AA . As a result of heat treatment of schungite carbon samples, graphene sheets are exfoliated. The thickness of the clusters forming the structure of short-range regions ordering decreases to 7 \AA .

Keywords: schungite carbon, X-ray methods, 3D models, short-range order characteristics.