ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 8, № 2 (2007) С. 418-421

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 8, № 2 (2007) P. 418-421

УДК 539.25:620.187

ISSN 1729-4428

Б.Я. Венгрин[1], І.І. Григорчак[1], Ю.О. Кулик[2], С.І. Мудрий[2], Р.Я. Швець[1]

Дослідження пористої структури вуглецевих матеріалів методом малокутового рентгенівського розсіяння

[1]Національний університет "Львівська політехніка", вул. Котляревського, 1, Львів, 79013, Україна
[2]Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів досліджено пористу структуру нанопористих вуглецевих матеріалів, отриманих активаційною карбонізацією стирол-дивинілбензольного сополімеру (АВСБС) та фруктових кісточок (АВФК). На основі наближення Гіньє розраховані функції розподілу нанопор f(Rg) за електронними радіусами інерції Rg та визначено середні розміри нанопор. Запропоновано метод розрахунку питомої пористої поверхні нанопористого вугілля та проведено порівняльний аналіз пористої структури досліджуваних матеріалів.

Ключові слова: нанопористий вуглець, пориста структура, питома поверхня, малокутове рентгенівське розсіяння.

Стаття поступила до редакції 07.10.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Результати досліджень фізико-хімічних та структурних властивостей показали, що нанопористі вуглеграфітові матеріали володіють рядом унікальних властивостей: вузьким розподілом пор за розмірами (6-40 Å), високорозвинутою поверхнею 600-1500 м^2/г, сорбційною ємністю від 0,5-0,73 см^3/см^2 [1,2]. Високий ступінь нанопористості (40-45 % при загальній пористості 70-75 %) робить їх перспективними матеріалами для застосування в приладах сучасної електротехніки (молекулярні накопичувачі енергії, суперконденсатори, гальванічні батареї живлення і т.д.) [3,4]. Крім того, введення різного типу наповнювачів з тими чи іншими фізико-хімічними характеристиками дозволяє в широких межах керувати властивостями отримуваних нанокомпозитів [5]. Одним з найбільш перспективних методів вивчення структурних та абсорбційних характеристик нанопор є метод малокутового рентгенівського розсіяння. В даній роботі приведені результати дослідження пористої структури двох типів вуглецевих матеріалів: АВСБС та АВФК.

I. Методика експерименту

Для вивчення пористої структури матеріалів використаний метод малокутового розсіяння рентгенівських променів. Експерименти проводились на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-Kα (λ = 1,5418 Å) випромінюванні, монохроматизованому відбиванням від площини (111) монокристала Ge в режимі проходження пучка рентгенівського випромінювання. Товщина досліджуваних зразків становила 1 мм. Для обмеження зони паразитного розсіяння монокристала-монохроматора і зменшення фону розсіяння у повітрі перед зразком і детектором встановлювались щілинні пристрої з переміщенням ±4 мм перпендикулярно до напрямку рентгенівського пучка. Використання досконалого монокристала Ge та колімуючої системи первинного та розсіяного випромінювання дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи зі значень хвильового вектора 0,01 Å-1. Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, що відповідає просторовому розділенню $\Delta(2\Theta) = 0,03^o$. Реєстрація розсіяного випромінювання проводилась в режимі сканування в кутовому інтервалі 0,25-4,00^o з кроком 0,05^o, час експозиції – 100 с. Для отримання дифракційних кривих в широкому кутовому інтервалі перед детектором встановлювали щілину 1,00 мм.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Спектри малокутового розсіяння досліджуваних матеріалів приведені на рис. 1. Спостерігається подібний характер поведінки кривих для обох типів

матеріалу. Криві інтенсивності розсіяння монотонно спадають у всій кутовій області, що вказує на хаотичний розподіл розсіюючих неоднорідностей (пор). Аналіз отриманих експериментальних даних проведений з використанням наближення Гіньє [6]. Відомо, що в області малих кутів інтенсивність малокутового розсіяння системи монодисперсної системи об'єктів (пор) описується законом Гіньє:

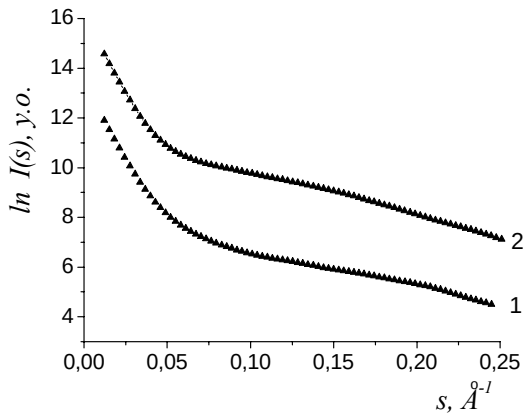

Рис.1. Логарифмічне представлення кривих малокутового розсіяння рентгенівських променів в АВСБС (1) та АВФК (2). Криві 2 зміщені вверх по осі ординат на 2, 2 та 0,015 у.о., відповідно.

$$I(s) = I(0)\cdot\exp(-1/3\cdot s^2\cdot Rg^2)\,, \qquad (1)$$

де Rg – електронний радіус інерції, що характеризує масштаб флуктуацій електронної густини, I(0)-інтенсивність розсіяння при s=0, характеризує загальну кількість розсіюючої речовини. В логарифмічних координатах формула (1) приймає наступний вигляд:

$$\ln I(s) = \ln I(0) - 1/3\cdot s^2\cdot Rg^2\,. \qquad (2)$$

В координатах (ln I(s), s^2) для монодисперсних систем залежність (2) має лінійний характер.

На рис. 2 приведені залежніості (ln I(s), s^2) досліджуваних об'єктів. Як видно, вони мають суттєво нелінійний характер, що властиво для полідисперсних систем, з широким розподілом пор за розмірами. В цьому випадку інтенсивність розсіяння можна представити, як суму складових, кожна з яких відповідає розсіянню від пор певного розміру:

$$I(s) = \sum I_k(0)\cdot\exp(-1/3\cdot Rg_k{}^2\cdot s^2)\,. \qquad (3)$$

Для аналізу отриманих результатів використано

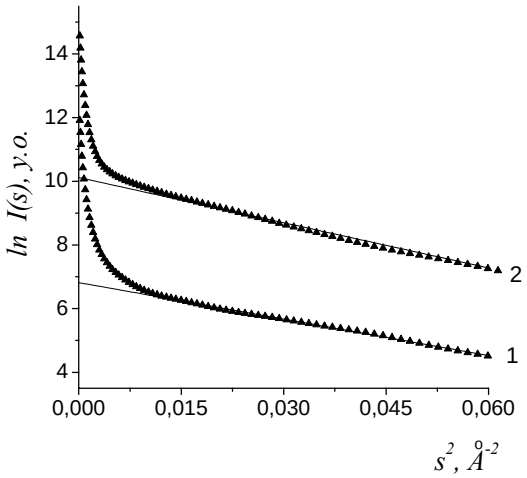

Рис. 2. Криві малокутового розсіяння АВСБС (1) та АВФК (2), побудовані в координатах Гіньє (s^2, ln I(s)). Криві 2 зміщені вверх по осі ординат на 2, 2 та 0,015 у.о., відповідно.

метод дотичних, запропонований в [7]. В області значень хвильового вектора s = 0,08-0,25 Å-1 криві ln I(s) = f(s^2) можна екстраполювати лінійними функціями. Нахил прямих визначає розміри найменшої фракції пор Rg_1, ордината точки перетину прямої з віссю ln I(s) дає значення $I_1(0)$. Різко виражене зростання інтенсивності розсіяння при малих кутах зумовлене існуванням в досліджуваних матеріалах великомасштабних неоднорідностей. На основі формули (1) можна визначити вклад в інтенсивність розсіяння від пор найменшого розміру:

$$I_1(s) = I_1(0)\cdot\exp(-1/3\cdot s^2\cdot Rg^2{}_1)\,. \qquad (4)$$

Аналогічно отримуємо значення Rgk,, Ik(0) для кожної з фракції пор. Визначення основних параметрів кривої інтенсивності дає можливість розрахувати об'ємну частку пор кожної з фракцій:

$$m_k = (I_k(0)/Rg_k{}^3)/\sum(I_k(0)/Rg_k{}^3)\,. \qquad (5)$$

На рис. 3 приведені неперервні функції розподілу розсіюючих центрів за радіусами інерції АВСБС (а) та АВФК (б), розраховані за формулою (8) в гаусовому наближенні. При цьому виходили з припущення, що розкид розмірів пор навколо середнього значення (дисперсія) $\Delta Rg_k \approx Rg_k$:

$$F(Rg) = 2/\sqrt{\pi}\cdot\sum(m_k/\sqrt{Rg_k})\cdot\exp(-(Rg - Rg_k)^2/Rg_k{}^2)) \qquad (6)$$

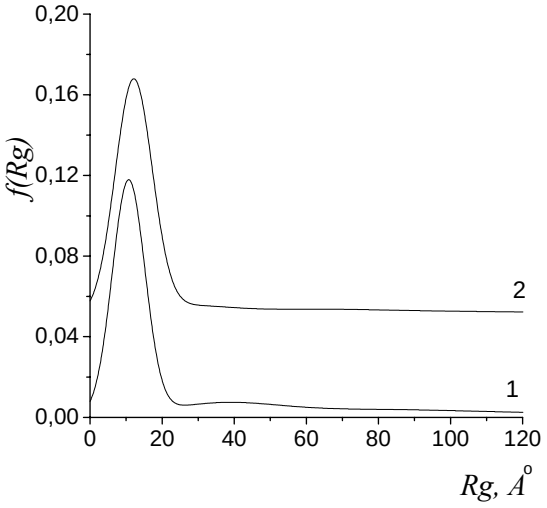

Рис. 3. Функція розподілу пор за розмірами (1- АВСБС, 2- АВФК). Криві 2 зміщені вверх по осі ординат на 2, 2 та 0,015 у.о., відповідно.

Як видно з отриманих результатів основний вклад в пористу структуру АВСБС та АВФК вносять нанопори з середніми радіусами інерції відповідно 10,5 Å та 12,0 Å. Важливою характеристикою пористої структури, що визначає абсорбційні властивості нановуглецевих матеріалів є питома пориста поверхня. На основі отриманних з малокутового рентгенівського експерименту даних можна провести наближений розрахунок площі пористої поверхні. Для питомої поверхні пор k-ї фракції можна записати:

$$S_k = s_k \cdot N_k / (\rho_m \cdot V) , \qquad (7)$$

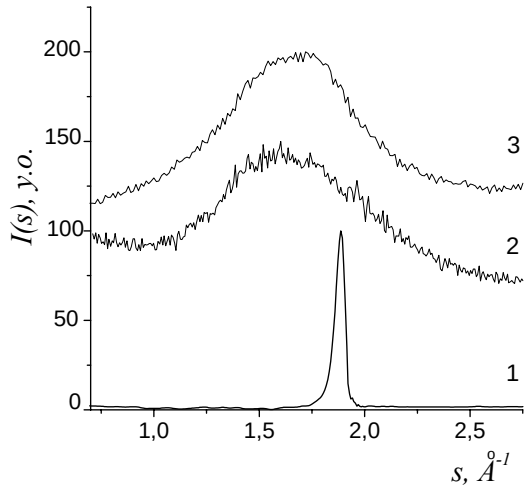

Рис.4. Рентгенівські дифрактограми (1- спектрально чистий графіт, 2- АВСБС, 3- АВФК). Криві 2 та 3 зміщені вверх по осі ординат на 100 у.о.

де V – розсіюючий об'єм зразка, S_k - площа поверхні пори k-ї фракції, N_k – кількість пор k-ї фракції, ρ_m – густина пористого вугілля.

Введемо коефіцієнт інтегральної пористості, як відношення пористого об'єму до об'єму зразка

$$\alpha = (\sum_k v_k \cdot N_k) / V . \qquad (8)$$

Тоді формулу (7) можна переписати у вигляді

$$S_k = s_k \cdot N_k / (\rho_m \cdot \sum_k v_k \cdot N_k) . \qquad (9)$$

Для пор сферичної форми отримаємо:

$$S_k \approx 3 \cdot \alpha / \rho_m \cdot (m_k / Rg_k) , \qquad (10)$$

де $m_k = v_k \cdot N_k / (\sum_k v_k \cdot N_k)$ – об'ємна частка пор к-ї фракції.

Аналогічно для питомого об'єму пор отримаємо співвідношення:

$$V_k \approx (\alpha / \rho_m) \cdot m_k . \qquad (11)$$

Інтегральний коефіцієнт пористості можна визначити за допомогою методу, описаного в [8]:

$$\alpha = 1 - \rho_m / \rho_x , \qquad (12)$$

де: ρ_x – рентгенівська густина аморфного вугілля. Методом гідростатичного зважування встановлено, що ρ_m = 0,80 г/см^3 (АВСБС), ρ_m =0.97 г/см^3 (АВФК).

Для визначення ρx, отримували дифракційні спектри АВСБС та АВФК в широкому інтервалі кутів розсіяння (рис. 4). Крім того, проводили рентгенівське дослідження спектрально чистого графіту. З рівняння Вульфа-Брегга розраховували міжплощинну віддаль d(002) графіту:

$$d_{(002)} = \lambda / (2 \cdot \sin\theta) . \qquad (13)$$

В роботі [8] встановлено, що рентгенівська густина аморфного вугілля:

$$\rho_x = (d_{(002)} / d_x) \cdot \rho_c , \qquad (14)$$

де ρ_c = 2,26 г/см^3-густина графіту, $d_x = 2 \cdot \pi / s_1$, де s_1 –положення максимуму дифузного гало на дифрактограмі аморфного вуглецю. В результаті проведених розрахунків встановлено, що рентгенівська густина АВСБС та АВФК становлять ρ_x = 1,98 г/см^3. Таким чином коефіцієнти інтегральної пористості рівні 59,5 % та 51,0 % відповідно для АВСБС та АВФК. В таблиці 1, приведені результати розрахунку параметрів

Таблиця 1

Параметри пористої структури АВСБС та АВФК

	Rg_k, Е	m_k	S_k, м^2/г	V_k, см^3/г
АВСБС	10,5	0,660	1086	0,49
	35,0	0,107	52	0,08
	75,0	0,116	28	0,09
	135,0	0,117	15	0,09
АВФК	12,0	0,744	557	0,39
	25,0	0,053	18	0,03
	55,0	0,070	11	0,04
	110,0	0,133	11	0,07

пористої структури досліджуваних об'єктів. Як видно з приведених результатів, АВСБС характеризується більш розвиненою пористою поверхнею (S = 1181 м^2/г), порівняно з АВФК (S = 597 м^2/г), що зумовлено меншими в 1,15 рази розмірами нанопор АВСБС.

Висновки

Встановлено, на основі розрахунку функцій розподілу пор за розмірами, що основний вклад в пористу структуру вносять нанопори з середніми радіусами інерції 10,5 Å (АВСБС) та 12,0 Å (АВФК).

Наближені співвідношення для визначення питомої пористої поверхні та пористого об'єму к-ї фракції пор монодисперсних вуглецевих матеріалів мають вигляд:

$$S_k \approx 3 \cdot \alpha / \rho_m \cdot (m_k / Rg_k) ;$$

$$V_k \approx (\alpha / \rho_m) \cdot m_k .$$

Венгрин Б.Я. – науковий співробітник;
Григорчак І.І.– доктор технычних наук, професор;
Кулик Ю.О.– інженер;
Мудрий С.І. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Швець Р.Я. – інженер.

[1] С.К. Гордеев, А.Е. Кравчик. *Нанопористые углеродные материалы, получаемые термохимическим методом, их свойства и область применения.* Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология". Москва, 15-17 октября, 2003, Сборник тезисов докладов, М.: ПРЕСТО-РК, 2003, с.25.
[2] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, АВ. Щукарев, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская // *ФТП,* **35**(6), сс. 690-694. (2001).
[3] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapasitors*. Plenum Publishing, New York (1999).
[4] R. Kötz, M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capasitors // *Electrochim. Acta,* **45**, pp. 2483-2498 (2000).
[5] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, В.Б. Шуман, А.М. Данишевский, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская. Малоугловое рентгеновское рассеяние в нанокомпозите "углерод-сера", полученном на основе объемного нанопористого углерода.// *ФТТ,* **44**(10), сс. 1908-1914 (2002).
[6] A. Guinier, G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-rays.* Willey, N.Y. (1955).
[7] А.И. Китайгородский. Рентгеноструктурный анализ жидкостей и аморфных тел. Гостехиздат, М. (1952).
[8] A. Braun, M. Bärtsch, B. Schnyder, R. Kötz, D.Haas, M.-G. Haubold, G.Goerigk. X-ray scattering nd absorption studies of thermally oxidized glassy carbon // *Journal of crystalline solids,* 290, 1-14 (1999).

B.Ya. Venhryn[1], I.I. Grygorchak[1], Yu.O. Kulyk[2], S.I. Mudry[2], R.Ya. Shvets[1]

The Study of the Porous Structure of the Carbon Materials by the Small Angle X-Ray Scattering Method

[1] Lviv Politechnik National University 1 Kotliarevskyi Str., Lviv, 79013, Ukraine
[2] Ivan Franko Lviv National University 8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

The porous structure of the nanoporous carbon materials received by the activated carbonization of styrene-dyvinilbenzene copolymer (SBC) and fruit stones (FS) is studied by the small angle x-ray scattering method. On the base of the Guinier approach the distribution functions of nanoporous f(Rg) are calculated according to the electrons radius of the inertion Rg and the average sizes of nanoporous are defined. The method of the specific porous area of nanoporous carbon is proposed and the comparative analyse of the porous structure of the studied materials is done.

Key words: nanoporous carbon, porous structure, specific area, small angle x-ray scattering.