

Микро- и мезопористые углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала*

© Г.А. Емельченко¹, В.М. Масалов¹, А.А. Жохов¹, И.И. Ходос²

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: emelch@issp.ac.ru

Исследованы условия формирования пористой системы в углеродных наноструктурах с решеткой инвертированного опала. С помощью газовой адсорбции-десорбции определены характеристики пористой структуры. Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследованы морфология и структура образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-02-00460).

1. Введение

Наноструктурные углеродные материалы находят широкое применение во многих областях техники. Наиболее активно развиваются направления, связанные с портативными источниками питания в микроэлектронике, накопителями энергии, компонентами силовых импульсных устройств и других приборов, где существует необходимость быстродействующего источника энергии [1]. Важнейшими параметрами углеродных материалов, используемых в электрохимических источниках питания в качестве электродов, являются площадь удельной поверхности, размеры и топология пор. Высокая площадь удельной поверхности углерода повышает способность к аккумулярованию зарядов на его поверхности. Основной вклад в площадь удельной поверхности вносят микропоры (диаметр менее 2 nm) [2]. Для быстрого переноса ионов в объеме электродного материала чрезвычайно важно присутствие мезопор (диаметр от 2 до 50 nm). Взаимосвязанная система микро- и мезопор в сочетании с высокой площадью поверхности электродов повышает выходные характеристики устройств [3]. Среди способов получения наноструктурных углеродных материалов матричный метод синтеза (метод шаблонов) обладает наибольшими возможностями для контроля и управления пористой структурой материала. Этот метод основан на заполнении теми или иными веществами решеток пустот в природных или искусственных матрицах, например опалах. Среди углеродных наноструктур известны, например, молекулярные сита [4], полученные карбонизацией органических соединений внутри мезопористого диоксида кремния, а также углеродная структура с трехмерной периодичностью на основе опаловой решетки [5]. Ряд мезоструктурированных матриц диоксида кремния, таких как MCM48, MCM41, SBA15, заполняют углеродными прекурсорами (раствор сахара, пропилен, смола и др.), карбонизируют и удаляют SiO₂, помещая в раствор фтористоводородной кислоты [2,6–8]. В этих

и многих других работах мало внимания уделяется изучению влияния температуры процесса и размеров частиц SiO₂ на параметры пористой системы полученных образцов. Как правило, термообработку образцов проводят при температурах 1100–1200 К.

В настоящей работе исследовано влияние термохимической обработки (ТХО) опаловых матриц, заполняемых углеродсодержащими соединениями с последующим удалением из них диоксида кремния, на формирование пористой структуры. Размеры частиц диоксида кремния, составляющих матрицу, варьировались в пределах от 10 до 300 nm. Характеристики пористой структуры определялись с помощью газовой адсорбции-десорбции. Морфология и структура образцов исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

2. Экспериментальная часть

Для получения углеродных наноструктур с решеткой инвертированного опала использовались образцы опаловых матриц, приготовленных седиментацией суспензий монодисперсных коллоидных частиц диоксида кремния. Частицы диоксида кремния получали гидролизом тетраэтоксисилана в спирто-водно-аммиачном растворе [9]. Подробности технологии приготовления опаловых матриц приведены в работе [10]. Коллоидные частицы малого размера (10–12 nm) синтезировали гидролизом тетраэтоксисилана в присутствии *L*-аргинина [11] и осаждали центрифугированием. Следует отметить, что при центрифугировании суспензии образуется разупорядоченная матрица коллоидных частиц SiO₂. При карбонизации внутри пор такой матрицы углерод не образует решетку инвертированного опала и может создавать различные структурные мотивы в зависимости от условий термообработки.

Для введения углерода в матрицу использовали водный раствор сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ с добавлением серной кислоты, которым пропитывали образец. Образ-

* Доклад на Всероссийской молодежной конференции „Опалоподобные структуры“ (Санкт-Петербург, 23–25 мая 2012 г.).

Условия термохимической обработки и параметры пористой системы измеренных образцов

| Номер образца | Обозначение образца | Диаметр частиц SiO ₂ , nm | Температура ТХО, К | Площадь удельной поверхности, m ² /g | Общий объем пор, cm ³ /g | Объем микропор, cm ³ /g | Диаметр пор, nm |
|---------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------|---|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| 1 | SiC/C-IOP | 300 | 1770 | 180 | 0.57 | 0.045 | 1.0, 3.3, 5.5, 8.8 |
| 2 | SiC/C-IOP(act.) | 300 | 1770 | 294 | 0.51 | 0.09 | 0.7, 1.5, 2.5, 3.3, 5.7, 8.2 |
| 3 | C-IOP | 300 | 1200 | 570 | 0.70 | 0.21 | 0.7, 3.0, 5.7, 8.8 |
| 4 | C-IOP(act.) | 300 | 1200 | 1448 | 1.72 | 0.51 | 0.7, 1.5, 3.0, 5.7, 8.0 |
| 5 | SiC/C-IOP(act.) | 73 | 1770 | 2.65 | — | — | 1.9 |
| 6 | C-IOP | 73 | 1200 | 430 | 0.75 | 0.15 | 0.7, 3.1, 11.7 |
| 7 | C-disord.(act.) | 12 | 900 | 2050 | 0.99 | 0.81 | 0.8, 1.2, 1.4, 1.8, 3.1 |
| 8 | C-disord.(act.) | 10 | 900 | 2478 | 1.56 | 0.92 | 0.8, 1.4, 3.0 |

Примечание. Площадь удельной поверхности рассчитана методом BET в диапазоне давлений 0.05–0.20. Общий объем пор вычислен по объему адсорбированного азота при $P/P_0 = 0.99$. Объем микропор (< 2 nm) и размеры наиболее заметных пор рассчитаны методом DFT в модели щелевых пор QSDFT (quenched solid density functional theory). Ошибка при подгонке составляет 0.3–0.7% для разных изотерм.

цы помещали в водный раствор (на 1 g SiO₂ 1.25 g C₁₂H₂₂O₁₁, 0.14 g H₂SO₄, 5 g H₂O) и вместе с раствором выдерживали при температуре 100°C около 5 h, затем сушили при температуре 160°C в течение 18 h. После этого образцы повторно пропитывали раствором (1 g SiO₂:0.8 g C₁₂H₂₂O₁₁:0.09 g H₂SO₄:5 g H₂O) и повторяли термообработку. Далее проводили карбонизацию образцов отжигом в потоке аргона в следующих режимах: 900 K/3 h (для опалов с размером частиц 10–15 nm), 1200 K/3 h (для опалов с размером частиц 50–80 nm), 1770 K/3 h в вакууме (для опалов с размером частиц 250–300 nm).

Полученные углеродсодержащие матрицы активировали щелочью KOH по аналогии с работой [12]: образцы помещали в раствор (на 1 g образца 5 ml H₂O и 2 g KOH) и сушили при температуре 60°C в течение 2 h, затем при 110°C в течение 12 h. Термическую обработку проводили при температуре 1070 K в инертной атмосфере 2 h. После термообработки образцы промывали сначала в 5 M растворе HCl, затем в дистиллированной воде и сушили при температуре 100°C (12 h). Содержание углерода в исследованных образцах после карбонизации составляло 1.5–5.0 wt.%. После удаления диоксида кремния растворением в плавиковой кислоте образцы содержали 85–90 wt.% углерода. Типичный состав образца для опалов с размером частиц 250–300 nm: 94.3 wt.% C, 4.2 wt.% O, 0.3 wt.% F и 1.2 wt.% Si. Образцы на основе частиц диоксида кремния диаметром 10–12 nm после активации содержали 85.0 wt.% C, 12.7 wt.% O, 0.3 wt.% S, 0.2 wt.% Si и 1.8 wt.% K.

Изотермы адсорбции-десорбции азота регистрировались при 77 K (прибор Quantachrome QuadraWin), по ним определялись характеристики пористой системы. Условия предварительной дегазации образцов были следующими: 300°C, 2 h, He. Для расчета параметров пористой системы использовались стандартные методы: BET (Brunauer, Emmett, Teller), DFT (метод теории функционала плотности, density Functional Theory). Морфология и микроструктура образцов изучались в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100.

3. Результаты и обсуждение

Условия ТХО и параметры пористой системы измеренных образцов приведены в таблице.

Образцы условно обозначены как SiC/C-IOP(act.) — композит SiC/C с решеткой инвертированного опала (IOP), активированный гидроксидом калия; C-IOP(act.) — углеродная наноструктура с решеткой инвертированного опала, активированная гидроксидом калия; C-disord.(act.) — углеродная наноструктура с разупорядоченной решеткой, активированная гидроксидом калия. Образцы SiC/C-IOP получаются при высокотемпературной ТХО (1770 K), когда частично происходит синтез карбида кремния при карботермическом восстановлении SiO₂ [13]. Образцы C-IOP подвергались термообработке при температуре 1200 K, когда образования SiC не происходит. Образцы в таблице, в обозначении которых отсутствует „act.“, не проходили процедуру щелочного активирования.

Сопоставление полученных результатов показывает четкую зависимость пористости от диаметра исходных частиц диоксида кремния и температуры карбонизации. При этом для увеличения площади удельной поверхности как размер частиц SiO₂, так и температура обработки изменяются в одном направлении, а именно снижаются. Естественное объяснение этой зависимости заключается в том, что повышение температуры обработки приводит к спеканию наночастиц, увеличению доли макро- и мезопор в образце и, как следствие, к снижению площади удельной поверхности (ср. образцы № 1 и 3 в таблице). Особенно существенно влияние температуры для частиц SiO₂ размером менее 100 nm (образец № 5 в таблице). Щелочная активация также значительно изменяет пористую структуру. Так, активация в случае образца № 4 приводит к увеличению площади удельной поверхности и объема пор в 2.5 раза по сравнению с аналогичным образцом № 3, для которого активации не проводилось.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для трех образцов. Изотерма 1 относится к

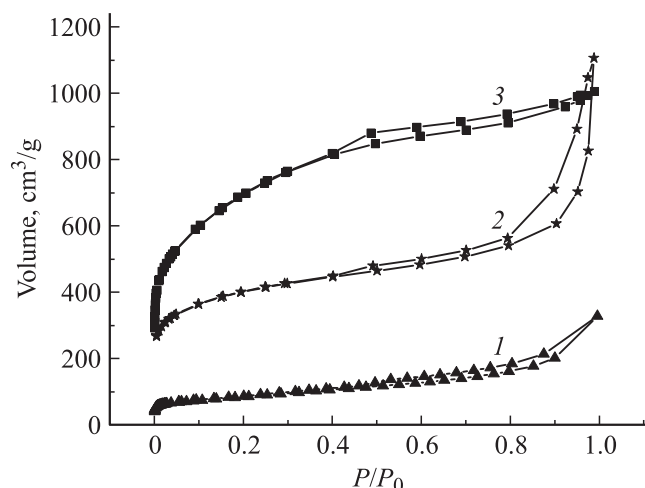


Рис. 1. Изотермы (77 К) адсорбции-десорбции азота углеродными наноструктурами на основе инвертированного опала. 1 — образец № 2, 2 — № 4, 3 — № 8. Номера образцов соответствуют приведенным в таблице.

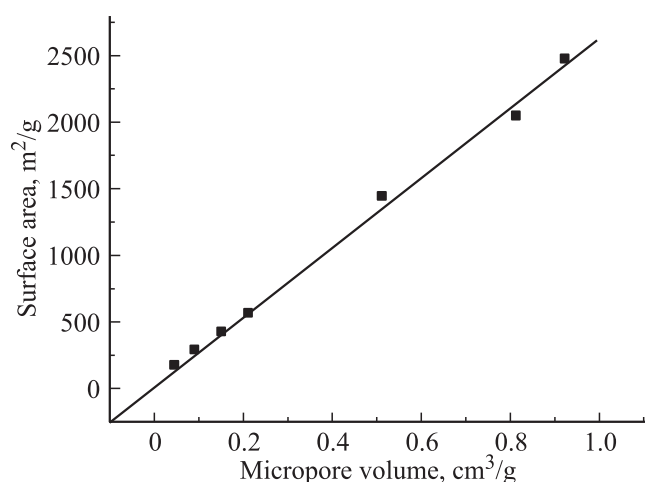


Рис. 2. Зависимость площади удельной поверхности от объема микропор для образцов, приведенных в таблице. Прямая проведена для наглядности.

композиту SiC/C с диаметром исходных частиц SiO₂ 300 nm (образец № 2). Изотерма 2 соответствует C-инвертированному опалу с диаметром исходных частиц SiO₂ 300 nm (образец № 4). Изотерма 3 относится к углеродной наноструктуре с разупорядоченной решеткой, активированной гидроксидом калия (диаметр исходных частиц SiO₂ 10 nm, образец № 8). Образцы № 2, 4, 8 проходили ТХО при температурах 1770, 1200 и 900 К соответственно в течение 2 h в вакууме с последующей активацией гидроксидом калия при 1070 К. Изотермы имеют тип II по классификации [14], который отвечает полимолекулярной адсорбции. Петля сорбционного гистерезиса приближается к точке относительного давления $P/P_0 = 0.4$, что указывает на преобладание микропор (размер менее 2 nm). Доминирующий вклад

микропор в площадь удельной поверхности показывает пропорциональная зависимость между объемом микропор и площадью удельной поверхности (по ВЕТ) на рис. 2. Объем микропор в рассматриваемом ряду образцов увеличился в 20 раз, площадь поверхности — в 14 раз, а общий объем пор вырос только в 3 раза. Следует отметить, что пропорциональная зависимость между объемом микропор и площадью удельной поверхности соблюдается для всех размеров исходных частиц диоксида кремния в опаловой матрице, используемых в настоящей работе.

Распределение пор по размерам и их вклад в объем пор также свидетельствуют об основном влиянии микропор на площадь удельной поверхности. На рис. 3 представлены кривые распределения пор по размерам для образцов № 2, 4 и 8 и соответствующих объемов, аккумулированных в этих порах. Видно, что для образца № 8 (площадь 2478 м²/г) кривая набора объема пор с ростом их размера имеет крутой подъем только в области микропор и при размере пор 3 nm выходит на плато (рис. 3, c). Для образцов № 2 и 4 с меньшей площадью удельной поверхности (рис. 3, a, b) аналогичные кривые имеют небольшой крутой участок в области микропор, а в области мезопор кривые плавно поднимаются, не достигая плато. Это указывает на наличие мезопор с широким распределением по размерам. Действительно, для образцов № 2 (рис. 3, a) и № 4 (рис. 3, b) наблюдаются поры размером до 20 nm с широким распределением (по размерам) вокруг каждого максимума. Образец № 8 демонстрирует мезопоры только одного размера 3 nm (рис. 3, c), а в образце № 7 выделенных мезопор не наблюдается и доля микропор в общем объеме пор составляет 82%.

Активация щелочью способствует увеличению объема пор и образованию микропор. Анализ экспериментальных данных показывает, что при активации образцов объем микропор и общий объем пор увеличиваются пропорционально для образцов, обработанных при 1200 и 900 К. Для образцов с температурой ТХО 1770 К эта зависимость не всегда соблюдается. Обработка щелочью значительно развивает микропоры размером 0.7 nm и мезопоры около 3 nm. Среди вновь возникающих микропор следует выделить поры размером около 1.4 nm, которые формируются во всех образцах независимо от температуры обработки и размера частиц диоксида кремния. Наиболее рельефно проявляются микропоры размером 1.4 nm в образцах при температуре ТХО 900 К (рис. 3, c). В случае ТХО при 1200 К микропоры диаметром 1.4 nm проявляются в виде плеча на дифференциальной кривой распределения пор по размерам (рис. 3, b), сливаясь с основным пиком при 0.7 nm. Гидроксид калия также способствует развитию микропор размером 1.2 и 1.8 nm (рис. 4, образец № 7). Исследования механизмов взаимодействия гидроксида калия с углеродом указывают на протекание множества реакций с образованием карбонатов калия, возможным восстановлением катионов до металла, с интеркалированием щелочного металла в

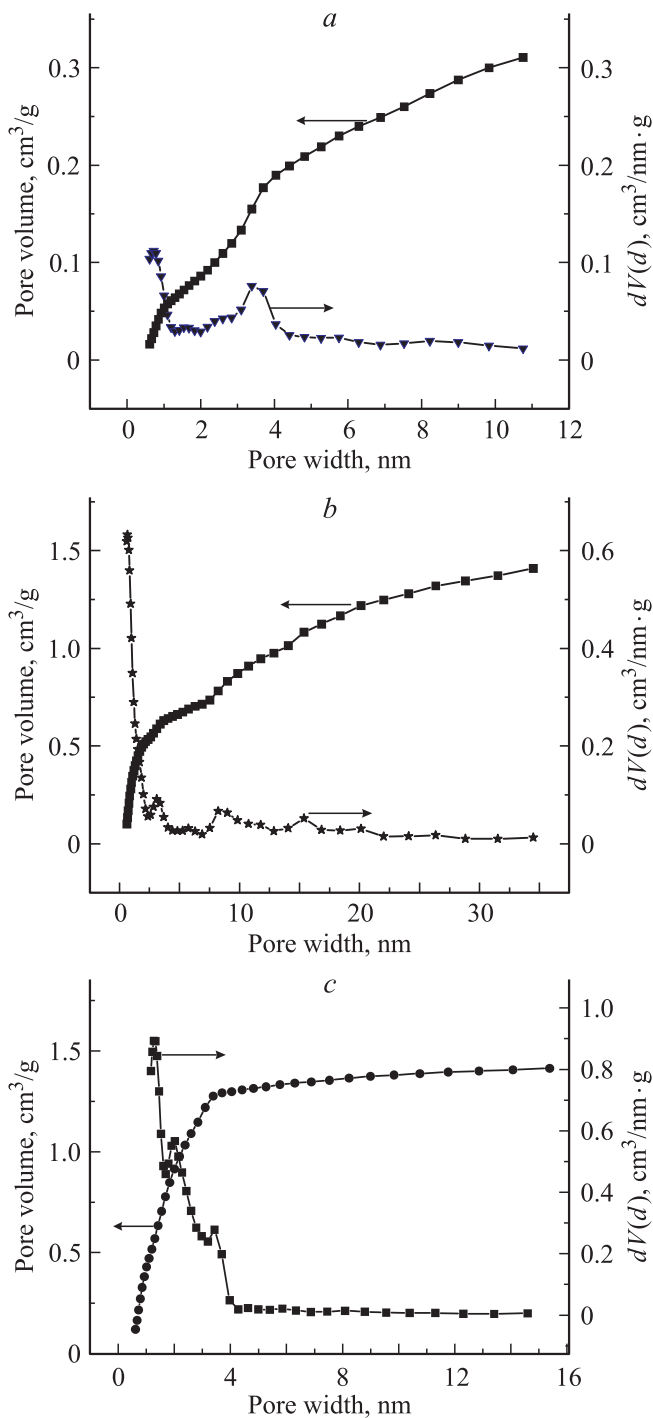


Рис. 3. Распределение пор и объемов, аккумулированных в этих порах, по размерам для образцов № 2 (а), № 4 (b) и № 8 (с).

межслоевое пространство углеродной матрицы [15–17]. Эти реакции зависят от многих факторов и требуют специального изучения.

Завершая характеристику углеродных структур методом газовой адсорбции-десорбции, следует выделить среди множества влияющих факторов главные, а именно температуру обработки образцов и размеры ча-

стиц диоксида кремния в исходной опаловой матрице. Эти два параметра оказывают решающее влияние на формирование и развитие пористой структуры. Кроме них важнейшее значение для развития микропористой системы имеет щелочная активация образцов с использованием гидроксида калия. Только после активации образцы имеют максимальную площадь удельной поверхности (до $2500 \text{ m}^2/\text{g}$) и максимальный объем пор (до $1.72 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Исследования образцов методом ПЭМВР обнаружили в структуре композитов SiC/C (образец № 1) кроме кристаллитов карбида кремния, графита и аморфного углерода сферические частицы углерода, содержащие концентрические графитоподобные оболочки (луковицеобразные, или onion-like, частицы) (рис. 5). Более подробно эти фазы охарактеризованы в предыдущих работах [13,18]. Для образцов, обработанных при температуре 1200 К, луковицеобразные частицы имеют почти сферическую форму, но плохо организованную наноструктуру с малым числом углеродных слоев. Рис. 6, а демонстрирует изображение участка образца № 4, где

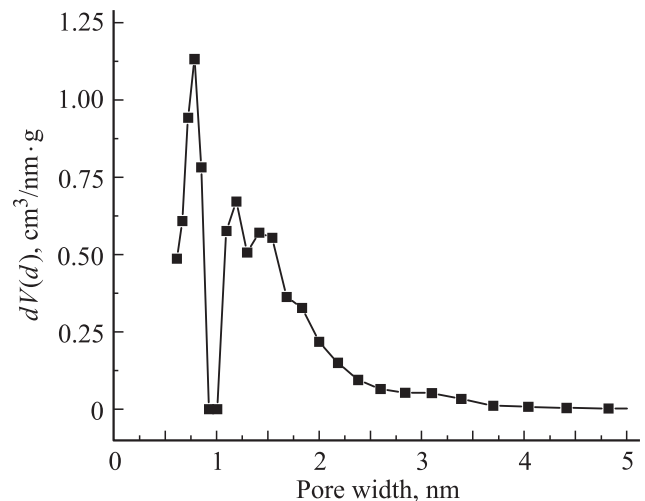


Рис. 4. Распределение пор по размерам для образца № 7.

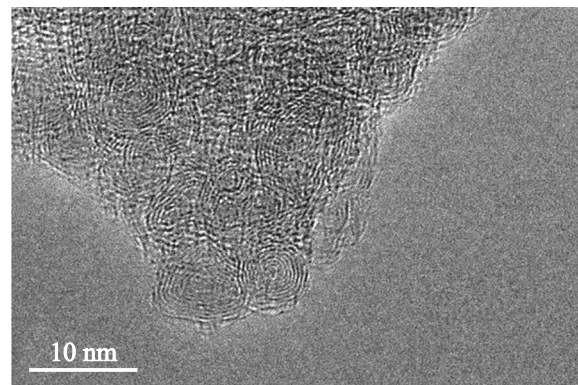


Рис. 5. ПЭМВР-изображение участка композита SiC/C (образец № 1), содержащего луковицеобразные (onion-like) частицы.

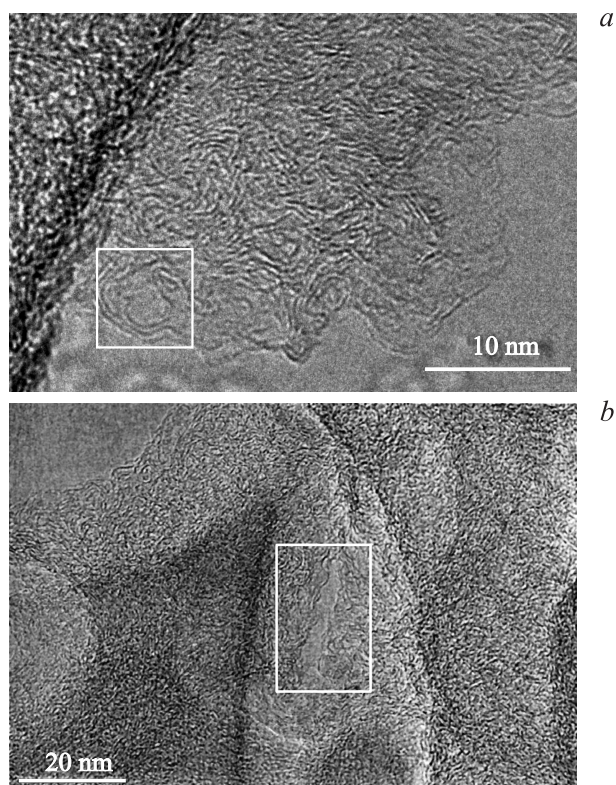


Рис. 6. ПЭМВР-изображения микро- (а) и мезопор (b) в образце № 4.

рамкой выделена частица с тремя графитоподобными слоями в оболочке и незаполненным ядром диаметром около 1.5 nm. Известные механизмы синтеза луковичеобразных частиц, такие как формирование при электронном облучении [19], при имплантации углеродных ионов [20], при высокотемпературном отжиге частиц алмаза [21], не позволяют объяснить образование этих частиц при синтезе углеродных наноструктур в наших экспериментах. Выяснение этого механизма требует дальнейших исследований.

На рис. 6, b показан участок образца № 4 с мезопорой шириной около 3 nm (в рамке). Из сорбционного анализа следует, что в образцах с большой площадью удельной поверхности наиболее развиты поры размером ~ 0.7, ~ 1.5 и ~ 3.0 nm. Можно предположить, что именно поры размером ~ 1.5 и ~ 3.0 nm соответствуют структурным аналогам, показанным на рис. 6, a и b соответственно. Что касается микропор размером ~ 0.7 nm, то они могут иметь вакансионную природу или быть обусловленными интеркалированием калия в углеродную решетку [22].

4. Заключение

Исследовано влияние термохимической обработки опаловых матриц, заполняемых углеродными соединениями с последующим растворением диоксида кремния, на

формирование пористой структуры. Показано, что температура обработки образцов и размеры частиц диоксида кремния в исходной опаловой матрице оказывают решающее влияние на формирование и развитие пористой структуры.

Важнейшее значение для развития микропористой системы имеет щелочная активация образцов с использованием гидроксида калия. Только после активации образцы имеют максимальную площадь удельной поверхности (до 2500 m²/g) и максимальный объем пор (до 1.72 cm³/g).

Методом ПЭМВР в образцах обнаружены луковичеобразные углеродные наночастицы, образованные в процессе высокотемпературной термохимической обработки, механизм образования которых не определен. Сделано предположение, что сорбционные поры размером ~ 1.5 nm могут быть обусловлены пустотами, наблюдаемыми в ядре луковичеобразных наночастиц. Углеродные наноструктуры с большой площадью удельной поверхности перспективны в качестве сорбентов, сенсоров, катализаторов и электродных материалов.

Авторы благодарят Е.Н. Кабачкова за помощь в измерении изотерм сорбции образцов, Н.С. Сухинину за подготовку образцов.

Список литературы

- [1] F. Beguin, E. Frackowiak. In: Nanomaterials Handbook / Ed. Yu. Gogotsi. CRC Press (2006). Ch. 26. P. 295.
- [2] C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Beguin. Carbon **43**, 1293 (2005).
- [3] D. Qu, H. Shi. J. Power Sourcing **74**, 99 (1998).
- [4] R. Ryoo, S.H. Joo, Sh. Jun. J. Phys. Chem. B **103**, 7743 (1999).
- [5] A.A. Zakhidov, R.H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S.O. Dantas, J. Marti, V.G. Ralchenko. Science **282**, 897 (1998).
- [6] K. Jurewicz, C. Vix, E. Frackowiak, S. Saadallah, M. Reda, J. Parmentier, J. Patarin, F. Béguin. J. Phys. Chem. Solids **65**, 287 (2004).
- [7] S. Yoon, J. Lee, T. Hyeon, S.M. Oh. J. Electrochem. Soc. **147**, 2507 (2000).
- [8] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki. J. Am. Chem. Soc. **122**, 10 712 (2000).
- [9] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. J. Coll. Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [10] И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, А.А. Прибылов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, И.А. Карпов, Г.А. Емельченко. Коллоид. журн. **68**, 20 (2006).
- [11] В.М. Масалов, Н.С. Сухинина, Г.А. Емельченко. ФТТ **53**, 1072 (2011).
- [12] D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Carbon **39**, 741 (2001).
- [13] Г.А. Емельченко, В.М. Масалов, А.А. Жохов, М.Ю. Максимук, Т.Н. Фурсова, А.В. Баженов, И.И. Зверькова, С.С. Хасанов, Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко. ФТТ **53**, 1059 (2011).

- [14] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- [15] A. Robau-Sanchez, F. Cordero-de la Rosa, J. Aguilar-Pliego, A. Aguilar-Elguezabal. *J. Porous Mater.* **13**, 1123 (2006).
- [16] T. Ootawa, R. Tanibata, M. Itoh. *Gas Separ. Purif.* **7**, 241 (1993).
- [17] В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик, Т.В. Хабарова, Ю.В. Тамаркина. *Журн. СФУ. Сер. Химия* **2**, 3, 223 (2009).
- [18] А.Н. Терещенко, В.И. Зиненко, И.И. Ходос, Ю.А. Агафонов, А.А. Жохов, В.М. Масалов, Э.А. Штейнман, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **54**, 549 (2012).
- [19] F. Banhart, T. Fuller, Ph. Redlich, P.M. Ajayan. *Chem. Phys. Lett.* **269**, 349 (1997).
- [20] T. Cabioch, J.P. Riviere, J. Delafond. *J. Mater. Sci.* **30**, 4787 (1995).
- [21] V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvili, E.M. Moroz, V.N. Kolomiichuk, Sh.K. Shaikhutdinov, Yu.V. Butenko, I.Yu. Mal'kov. *Carbon* **32**, 873 (1994).
- [22] Л.А. Бован, Т.Т. Цыба, Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко. *Сб. науч. тр. ДонНТУ. Сер. Химия и химическая технология. ДонНТУ, Донецк* (2009). В. 152. С. 94.