

Малоугловое рентгеновское рассеяние в нанокompозите „углерод–сера“, полученном на основе объемного нанопористого углерода

© Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, В.Б. Шуман, А.М. Данишевский, С.К. Гордеев*, А.В. Гречинская*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Центральный научно-исследовательский институт материалов,
Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2001 г.)

На основе объемных образцов нанопористого углерода, приготовленных химической реакцией из поликристаллического α -SiC, с помощью заполнения пор серой получен новый нанокompозитный материал с содержанием серы, близким к 50 vol.%. Исследовано малоугловое рентгеновское рассеяние от нанокompозита в сравнении с исходным материалом. В рамках простой модели рассмотрены возможные изменения в рассеивающей способности исходного материала при заполнении его нанопор серой и с этих позиций интерпретированы изменения, наблюдаемые на эксперименте. В приближении Гинье найдены функции распределения встроенных нанокластеров серы в нанокompозите (или заполненных нанопор исходного материала) по размерам. Показано, что наиболее мелкие поры (размером 8–16 Å) остаются незаполненными, тогда как для более крупных пор фактор заполнения достигает десятков процентов объема. Проанализированы условия, при которых заполнение нанопор может привести к усилению рассеяния.

Работа поддержана грантами INTAS (N 00-761), РФФИ (№ 99-02-17984) и программой Минпромнаучки РФ „Актуальные направления в физике конденсированных сред“ (направление „Фуллерены и атомные кластеры“).

Известно, что нанопористый углерод (НПУ), называемый иногда нанокластерным углеродом, можно получить в виде объемных образцов заданной формы по оригинальной технологии высокотемпературного хлорирования порошков карбидных соединений с предварительной специальной термической обработкой [1–4]. Как следует из данных по адсорбции [1], НПУ отличается высокой степенью нанопористости (до 45 vol.% при общей пористости до 70 vol.%), причем нанопоры обладают высокой размерной однородностью. Типичный размер нанопор зависит от исходного карбида. Так, по оценкам в модели щелевой поры, в НПУ, получаемом из поликристаллического порошка α -SiC, он составляет ~ 8 Å. Благодаря указанным особенностям, а также многим другим интересным физическим и физико-химическим свойствам, НПУ представляется перспективным как основа (host) для создания нового класса нанокompозитов путем заполнения пор сторонними материалами (guest) различной природы. Получение и исследование композитов на основе углеродных нанокластерных материалов является в настоящее время актуальным направлением физики и технологии конденсированных сред [5].

В настоящей работе сообщается о получении нанокompозита с использованием „host-guest“ технологии заполнения пор объемного НПУ серой и приводятся результаты изучения размерных характеристик встроенных нанокластеров серы методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Метод МУРР использовался нами ранее применительно к самим НПУ, приготовленным из разных карбидов [6]. Путем анализа кривых МУРР $I(s)$ в рамках модели Гинье были

найжены функции распределения структурных нанеоднородностей по размерам (радиусам инерции R_g) и характерные значения R_g (I — интенсивность МУРР, $s = 4\pi \sin \vartheta / \lambda$ — модуль вектора рассеяния, 2ϑ — угол рассеяния и λ — длина волны рентгеновского излучения). Однако для НПУ как высокопористых материалов с сопоставимыми объемами нанопор и нанокластеров углеродного каркаса затруднительно однозначным образом отнести эти характеристики к нанопорам или нанокластерам, поскольку и те и другие могут вносить вклад в рассеяние. Действительно, интенсивность МУРР от неоднородностей объема v и концентрации N (в модели Гинье форма неоднородностей не рассматривается и $v \propto R_g^3$) пропорциональна квадрату соответствующих флуктуаций электронной плотности $\Delta\rho \equiv \rho - \bar{\rho}$ относительно ее среднего значения $\bar{\rho}$

$$I(s) \propto |\Delta\rho|^2 N v^2 \quad (1)$$

и потому не зависит от знака $\Delta\rho$. Если нанокластерам и нанопорам приписать определенные значения электронной плотности ρ_C и ρ_{np} соответственно, то величина $\bar{\rho}$ определяется как

$$\bar{\rho} = (1 - \alpha)\rho_C + \alpha\rho_{np}, \quad (2)$$

где $\alpha = V_{np}/V$ — степень нанопористости, т.е. объемная доля нанопор общего объема $V_{np} \equiv N_{np}v_{np}$ в образце объема V . Из (1) и (2) следует, что при $\alpha \lesssim 0.5$ интенсивность МУРР как от нанокластеров, так и от нанопор есть $I(s) \propto |\rho_C|^2$, так что при сопоставимых объемах кластеры и поры могут вносить сравнимый

вклад в рассеяние. Введение серы позволяет изменить (увеличить) ρ_{np} и тем самым изменить „контраст“ между нанопорами и углеродным каркасом НПУ $|\rho_{np} - \rho_c|$, а следовательно, и величину флуктуаций $|\Delta\rho|$. Анализ возникающих при этом изменений в кривой МУРР дает возможность прояснить вопрос о размерных характеристиках нанопор НПУ, заполняющихся серой при формировании композитного материала. Ранее аналогичный прием варьирования контраста использовался, в частности, для исследования методом МУРР процессов адсорбции, десорбции и массопереноса в пористых углеродных адсорбентах [7,8].

Введение серы в НПУ представляет и самостоятельный интерес как возможный эффективный способ модифицирования свойств материала. Недавно, например, сера, вводимая в процессе напыления, использовалась для получения композитных пленок на основе нанокристаллического углерода [9].

1. Подготовка образцов и методика измерений

Исходные объемные образцы НПУ в виде плоскопараллельных таблеток толщиной $L_1 \sim 1$ mm были получены из поликристаллического порошка α -SiC [1–4]. Введение серы в образцы осуществлялось путем погружения их в кипящий раствор серы в толуоле. Время обработки составляло ~ 2 часа. Затем образцы выдерживались на воздухе при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ для удаления следов толуола и избытка серы с поверхности. Масса образцов при заполнении серой возрастала более, чем в 2 раза. Оценки с учетом плотности твердотельной (ромбической, стабильной при комнатной температуре, или аморфной) серы $d_s \sim 2.0$ g/cm³ показали, что доля порового пространства, заполненного серой, превышала 70 vol.% от общего объема пор. Увеличение длительности процесса пропитки образцов свыше 2 часов не приводило к дальнейшему возрастанию содержания серы в композитном материале, что указывало на достижение насыщения заполнения пор.

Для измерений интенсивности МУРР образцы НПУ, насыщенные серой, сошлифовывались до толщины $L_2 = 0.25$ – 0.35 mm. Основные измерения интенсивности МУРР от образцов нанокompозита НПУ–сера и исходного НПУ проводились в интервале углов рассеяния $0 < 2\vartheta < 10^\circ$ с помощью двухкристального дифрактометра с монохроматором из кристалла Ge (отражение (111)) в режиме сквозного прохождения рентгеновского пучка через образец (2ϑ -сканирование). Расходимость падающего пучка составляла $20''$. Геометрические параметры установки (ширины щели коллиматора и приемной щели детектора) обеспечивали угловое разрешение для регистрируемого сигнала 0.16° [6].

В дополнение проводились измерения с высоким угловым разрешением — $7''$, что позволило получить кривые МУРР при сверхмалых углах рассеяния ($2\vartheta < 100''$).

Схема измерений включала в себя анализатор из совершенного кристалла кремния П-образной формы (вместо приемной щели), в котором происходило пятикратное отражение от плоскостей (111). Аналогичный кристалл использовался и как монохроматор. Ширина падающего пучка в этом случае составляла $7''$.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показан типичный пример экспериментальных кривых распределения интенсивности излучения, прошедшего через образец нанокompозита НПУ–сера (кривая 2), в сравнении с исходным образцом (кривая 1). Показано также распределение интенсивности рентгеновского пучка в плоскости приемной щели в отсутствие образцов (кривая 3). Толщина нанокompозитного и исходного образцов в рассматриваемом случае составляла $L_2 = 0.35$ и $L_1 = 1.05$ mm соответственно, так что объемы образцов находились в соотношении $V_2/V_1 = L_2/L_1 \approx 1/3$. Общая пористость исходного НПУ была на уровне $V_p/V_1 = 62$ vol.% (V_p — общий объем всех пор). При насыщении серой относительное измене-

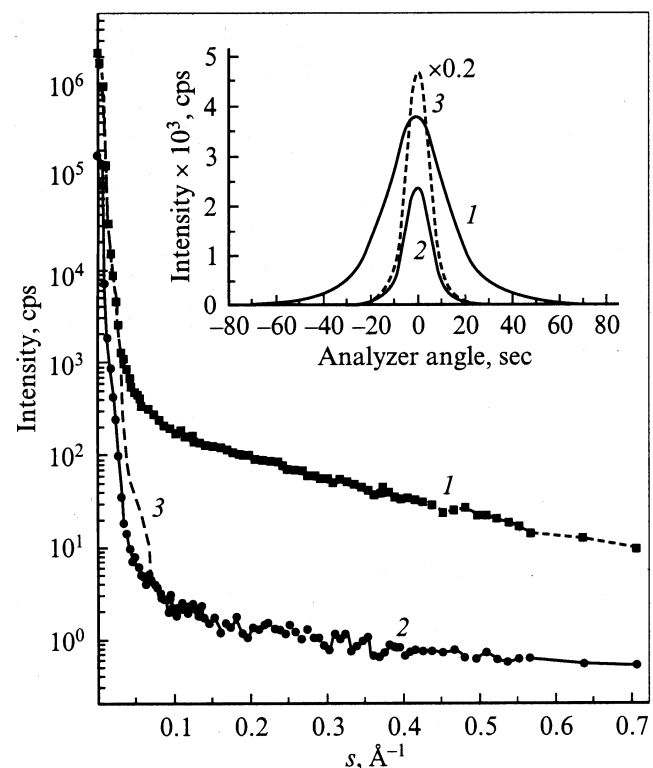


Рис. 1. Экспериментальные зависимости интенсивности рентгеновского излучения, прошедшего через образцы исследуемых материалов, от модуля вектора рассеяния. 1 — исходный НПУ до заполнения пор серой ($L_1 = 1.05$ mm); 2 — нанокompозит, полученный заполнением пор НПУ серой ($L_2 = 0.35$ mm); 3 — распределение интенсивности первичного пучка в плоскости приемной щели. На вставке показано угловое распределение интенсивности при сверхмалых углах рассеяния (обозначения те же).

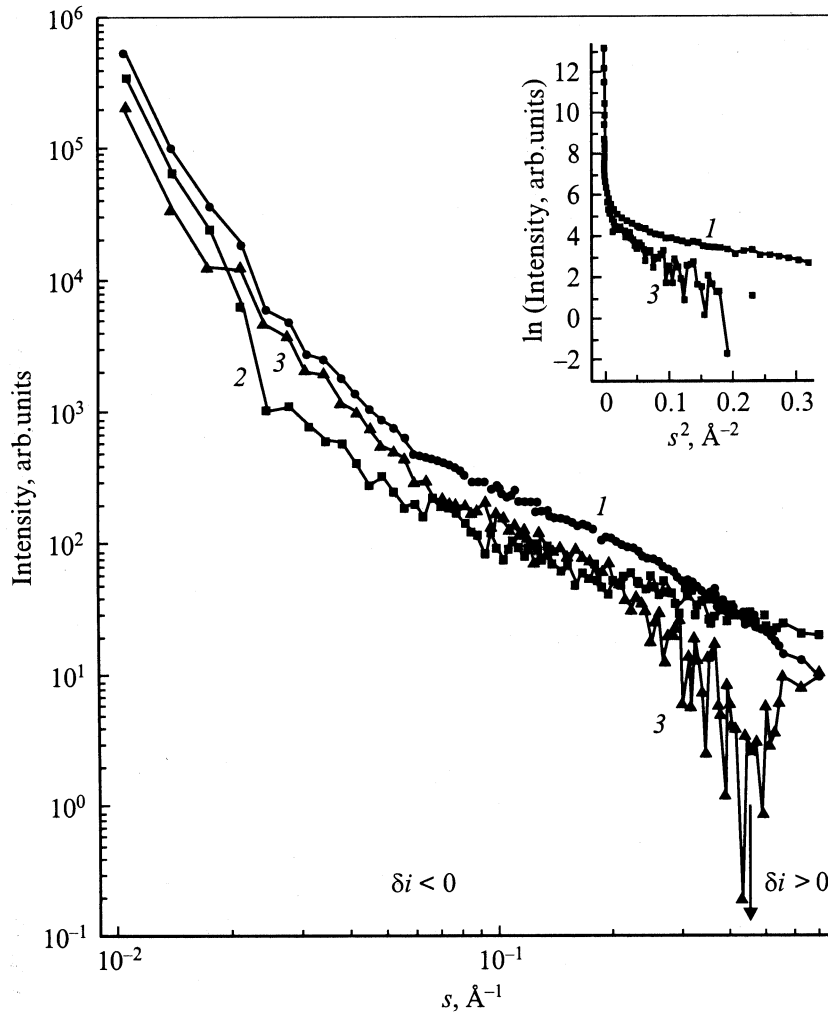


Рис. 2. Истинная рассеивающая способность исследуемых материалов. 1 — исходный НПУ до заполнения пор серой (интенсивность МУРР $i_1(s)$ от образца НПУ объемом V_1 с коэффициентом ослабления K_1); 2 — нанокompозит, полученный заполнением пор НПУ серой (интенсивность МУРР $i_2(s)$, приведенная к объему V_1 и коэффициенту ослабления K_1); 3 — разностная кривая $|\delta i(s)| = |i_2(s) - i_1(s)|$. На вставке показаны кривые 1 и 3 в координатах Гинье (кривая 3 — в интервале $\delta i(s) < 0$).

ние плотности материала $(d_2 - d_1)/d_1 = (3m_2 - m_1)/m_1$ составляло 106.2% (m_1 и $3m_2$ — массы исходного образца объема V_1 и нанокompозита того же объема). Отсюда следовало, что доля общего объема пор, заполненная серой, т.е. общий коэффициент заполнения пор в рассматриваемом образце был $\beta_{\text{tot}} = V_S/V_p \approx 74.8 \text{ vol.}\%$, а доля всего объема образца, занятая серой, составляла $V_S/V_1 \approx 46 \text{ vol.}\%$.

Из рис. 1 видно, что заполнение пор приводит к резкому (1.5–2 порядка) уменьшению величины регистрируемого сигнала во всем исследованном интервале углов. Такое уменьшение определяется, во-первых, меньшим (в ~ 3 раза) рассеивающим объемом образца нанокompозита, во-вторых, большими потерями на поглощение в нем рентгеновского излучения и, в-третьих, изменением самой рассеивающей способности нанокompозита в сравнении с исходным НПУ. Поскольку, как отмечалось выше, последний эффект и будет являться

основным предметом дальнейшего рассмотрения, связанные с ним изменения сигнала при анализе экспериментальных данных рис. 1 должны быть отделены от тех изменений, которые обусловлены двумя другими указанными причинами. Характерно, что при введении серы имеет место не только уменьшение величины, но и изменение формы углового распределения сигнала, что свидетельствует об изменении параметров структурных нанонеоднородностей, ответственных за МУРР.

Существенное подавление рассеяния при введении серы ярко проявляется при сверхмалых углах рассеяния 2ϑ (вставка на рис. 1). Ширина пучка на половине высоты для излучения, прошедшего через образец нанокompозита, составляет $w_2 \approx 10''$ (кривая 2 на вставке), что лишь незначительно превышает соответствующую величину для падающего пучка $w_3 \approx 9''$ (кривая 3), тогда как рассеяние от исходного образца вызывает трехкратное уширение $w_1 \approx 27''$ (кривая 1). Заметим,

что при измерениях на сверхмалых углах (с анализатором) оценки дают заметно более высокие значения коэффициента ослабления излучения $K = I(0)/I_0(0)$ (I и I_0 — соответственно интенсивности прошедшего через образец и падающего пучка при $2\vartheta = 0$), чем в основном эксперименте с приемной щелью (рис. 1), поскольку в случае анализатора не регистрируется значительная доля рассеянного излучения, попадающего в приемную щель.

Для анализа изменений в МУРР, вызванных введением серы, сначала были получены истинные кривые МУРР для обоих образцов в широком интервале s . Для этого экспериментальные кривые на рис. 1 перестраивались с учетом поправок на конечную высоту приемной щели и вклад в наблюдаемый сигнал ослабленного поглощением первичного пучка, прошедшего через образец без рассеяния. При этом использовалась схема расчетов, предложенная ранее в [10]. На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе показаны истинные кривые МУРР $i_1(s)$ для исходного НПУ (кривая 1) и $i_2(s)$ для нанокompозита (кривая 2), соответствующие одинаковому объему обоих материалов, равному V_1 , и одинаковому коэффициенту ослабления излучения K_1 . Здесь $i_2(s)$ есть истинная кривая МУРР для нанокompозита, перенормированная с использованием нормировочного множителя $V_1 K_1 / V_2 K_2$. Такая перенормировка позволяет компенсировать различие в измеренных интенсивностях сигнала от рассматриваемых образцов, связанное с разницей в их объемах и потерях на поглощение, и таким образом выделить эффект, определяемый только изменением рассеяния при введении серы. По существу зависимости $i_1(s)$ и $i_2(s)$ с точностью до постоянного множителя характеризуют рассеивающую способность единицы объема рассматриваемых материалов, а разность $\delta i(s) = i_2(s) - i_1(s)$ — изменение рассеивающей способности НПУ при заполнении его нанопор серой. Видно, что в большей части рассматриваемого интервала углов ($0 < s < 0.45 \text{ \AA}^{-1}$) интенсивность рассеяния единичного объема НПУ при введении серы понижается ($\delta i(s) < 0$) и лишь на заключительном участке ($s > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$) несколько возрастает ($\delta i(s) > 0$), так что изменение формы кривой рассеяния проявляется весьма отчетливо. Абсолютная величина разности $|\delta i(s)|$ также показана на рис. 2 (кривая 3).

3. Обсуждение результатов

Если считать, что в нанокompозите сера, заполняющая поровое пространство исходного НПУ, находится в твердом состоянии (разд. 1), то ее плотность d_S оказывается очень близкой к плотности углеродного каркаса, которая обычно считается примерно равной плотности графита $d_C \sim 2.1 \text{ г/см}^3$. В этом случае легко показать, что сера и каркас оказываются близкими и по электронной плотности. Действительно, для электронной плотности ρ одноатомной среды плотностью d

справедливо соотношение

$$\rho = (d/A)n, \quad (3)$$

где A — атомный вес и n — число электронов в атоме. Поскольку для твердой серы и углеродного каркаса $d_S \approx d_C$ и $(A/n)_S = (A/n)_C$ ($A = 32$ и 12 а.е. , $n = 16$ и 6 соответственно), то $\rho_S \approx \rho_C$, и для пор, заполненных серой на 100%, контраст по электронной плотности с каркасом становится близким к нулю: $|\rho_C - \rho_S| \approx 0$.

Рассмотрим более детально возможные изменения в рассеивающей способности исходного нанопористого материала при заполнении его нанопор материалом с той же электронной плотностью, что и у основного каркаса. Для простоты предположим, что рассеивающие флуктуации электронной плотности имеют одинаковый объем v (монодисперсная система). Исходя из формулы (1), изменение рассеивающей способности материала, связанной с такими флуктуациями, можно записать в виде

$$\delta i \propto |\Delta\rho_2|^2 V_{2fl} - |\Delta\rho_1|^2 V_{1fl}, \quad (4)$$

где V_{1fl} и V_{2fl} — общий объем флуктуаций до и после заполнения серой. Теперь предположим для определенности, что рассматриваемые флуктуации являются пустыми нанопорами одинакового объема v_{np} . Тогда из формулы (2) следует, что рассеяние на них в исходном НПУ определяется флуктуациями электронной плотности

$$\Delta\rho_1 = -(1 - \alpha)\rho_C. \quad (5)$$

Если доля общего объема нанопор, целиком заполненных серой, равна β (β — фактор заполнения нанопор, $0 \leq \beta \leq 1$), то средняя электронная плотность среды увеличивается в сравнении с исходной, и флуктуации, соответствующие оставшимся пустым нанопорам в нанокompозите, определяются как

$$\Delta\rho_2 = -(1 - \alpha)\rho_C - \alpha\beta\rho_S. \quad (6)$$

Поскольку в случае нанопор $V_{1fl} \propto \alpha$ и $V_{2fl} \propto \alpha(1 - \beta)$, с учетом приближенного равенства $\rho_S \approx \rho_C$ выражение (4) приобретает вид

$$\delta i_{np} \propto \{[1 - \alpha(1 - \beta)]^2(1 - \beta) - (1 - \alpha)^2\} \alpha \rho_C^2. \quad (7)$$

Выражение (7) описывает изменение рассеяния на пустых нанопорах за счет уменьшения степени нанопористости и возрастания усредненной электронной плотности среды при введении серы. Рис. 3, а показывает общее поведение изменения рассеяния на пустых порах δi_{np} , в соответствии с (7), в зависимости от фактора заполнения β для материала с различной степенью исходной нанопористости α . Видно, что, если нанопористость исходного материала не слишком велика (кривые 1–3), его рассеивающая способность, связанная с нанопорами, всегда понижается при заполнении нанопор серой: $\delta i_{np} < 0$. В то же время для материала с высокой степенью нанопористости (кривые 4, 5) существует такой интервал факторов заполнения β , в котором

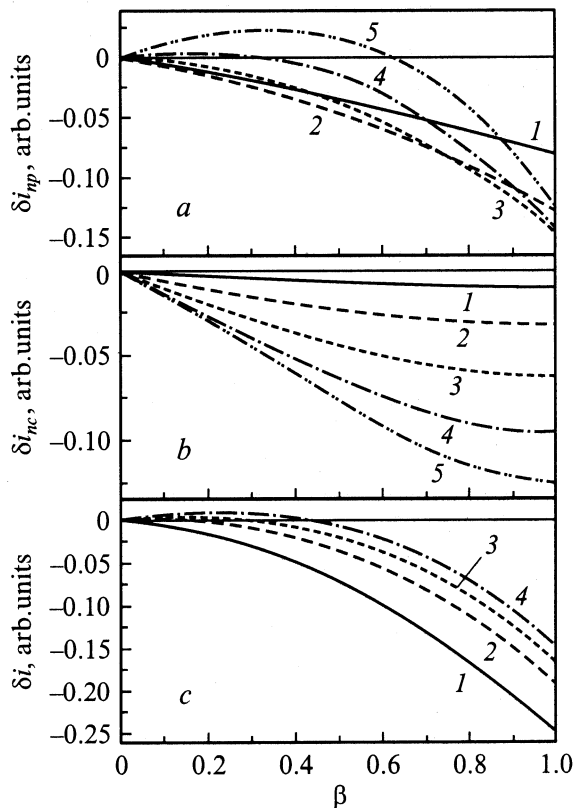


Рис. 3. Изменение рассеивающей способности нанокompозита при рассеянии на пустых нанопорах (*a*), на нанокластерах (*b*) и на пустых нанопорах и нанокластерах (*c*) в зависимости от фактора заполнения нанопор серой β при различных степенях nanopористости исходного НПУ α (*a, b*) и различных соотношениях объемов кластеров и пор v_{nc}/v_{np} при $\alpha = 0.45$ (*c*). 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.3, 4 — 0.4, 5 — 0.5 (*a, b*). v_{nc}/v_{np} : 1 — 1; 2 — 0.5; 3 — 0.25; 4 — 0.1 (*c*).

рассеяние на нанопорах усиливается: $\delta i_{np} > 0$. В этом случае эффект увеличения контраста между пустыми нанопорами и средой как целого превалирует в рассеянии над влиянием уменьшения содержания пустых пор. Как и следовало ожидать, в предельном случае, когда все нанопоры заполнены ($\beta \rightarrow 1$), интенсивность МУРР от них в нанокompозите стремится к нулю, т.е. δi_{np} приближается к величине i_1 . В другом предельном случае — при $\beta \rightarrow 0$ — все нанопоры пусты, и $\delta i_{np} \rightarrow 0$.

Совершенно аналогично можно рассмотреть изменение рассеивающей способности материала $\delta i_{nc}(S)$, связанной с МУРР от нанокластеров объема v_{nc} . В этом случае вместо (7) имеем

$$\delta i_{nc} \propto \{(1 - \beta)^2[1 - \alpha(1 - \beta)] - (1 - \alpha)\} \alpha^2 \rho_s^2. \quad (8)$$

Поведение δi_{nc} в зависимости от фактора заполнения нанопор серой β при разных исходных значениях степени nanopористости α , как это следует из (8), показано на рис. 3, *b*. Видно, что при заполнении нанопор серой МУРР, обусловленное кластерами, подавляется при любых значениях α и β . В данном случае снижение

контраста между кластерами и средой влияет на МУРР сильнее, чем увеличение объема твердотельной фазы.

Суммарный эффект заполнения пор определяется соотношением между объемами отдельных нанопор и нанокластеров

$$\delta i \propto \delta i_{np} + (v_{nc}/v_{np})\delta i_{nc}. \quad (9)$$

На рис. 3, *c* показано изменение рассеивающей способности δi (9) при формировании нанокompозита в зависимости от фактора заполнения β для разных значений отношения $v_{nc}/v_{np} \leq 1$ при фиксированной высокой степени исходной nanopористости ($\alpha = 0.45$), актуальной для НПУ. Видно, что при достаточно высоких значениях β рассеивающая способность нанокompозита должна быть ниже, чем исходного НПУ, при любых β и v_{nc}/v_{np} ($\delta i < 0$), причем с ростом v_{nc}/v_{np} это различие усиливается ($|\delta i|$ растет). Однако при не слишком высоких значениях v_{nc}/v_{np} и β рассеивающая способность у нанокompозита может оказаться несколько выше, чем у исходного НПУ ($\delta i > 0$). Простые оценки с использованием формул (7)–(9) показывают, что этот эффект может реализоваться именно в случае высокопористого НПУ, а при более низких значениях α ($\alpha \lesssim 0.4$) становится слабым или не проявляется вовсе.

При сопоставлении рассмотренной модели с экспериментом следует отметить, что исходный НПУ является полидисперсной системой, хотя и с узким распределением рассеивающих фрагментов по размерам [1,6]. В полидисперсной системе фактор заполнения β может зависеть от размера нанопор, что в модели не учитывалось. Не учитывалась также возможность заполнения объема отдельных пор не целиком, а частично, что может привести к возрастанию концентрации меньших по объему пор при сокращении общего объема порового пространства. Тем не менее на качественном уровне изложенные выше результаты можно использовать для интерпретации экспериментальных данных рис. 2. Как уже указывалось, разностная кривая $|\delta i(s)|$ (кривая 3 на рис. 2) имеет два участка: $\delta i(s) < 0$ и $\delta i(s) > 0$. Первый из них можно связать с сокращением общего объема пустых нанопор и уменьшением контраста между заполненными нанопорами и углеродным каркасом почти до нуля за счет формирования в порах нанокластеров серы, а второй — с оставшимися в нанокompозите пустыми нанопорами, рассеяние на которых выше, чем в исходном НПУ. Таким образом, разностная кривая в области $\delta i(s) < 0$ по существу описывает рассеяние на встроенных нанокластерах серы в нанокompозите, и из ее анализа можно получить размерные характеристики этих нанокластеров или, что то же, нанопор исходного НПУ, заполненных серой.

Анализ разностной кривой 3 при $\delta i(s) < 0$ (рис. 2) проводился в приближении Гинье. Кривая 3 на рис. 2, перестроенная в координатах Гинье (вставка на рис. 2, кривая 3), раскладывалась на линейные компоненты $\ln |\delta i_k(s)| \propto s^2$ ($k = 1, 2, \dots$), каждая из которых соответствовала рассеянию на нанонеоднородностях, имеющих определенное значение радиуса инерции R_{gk}

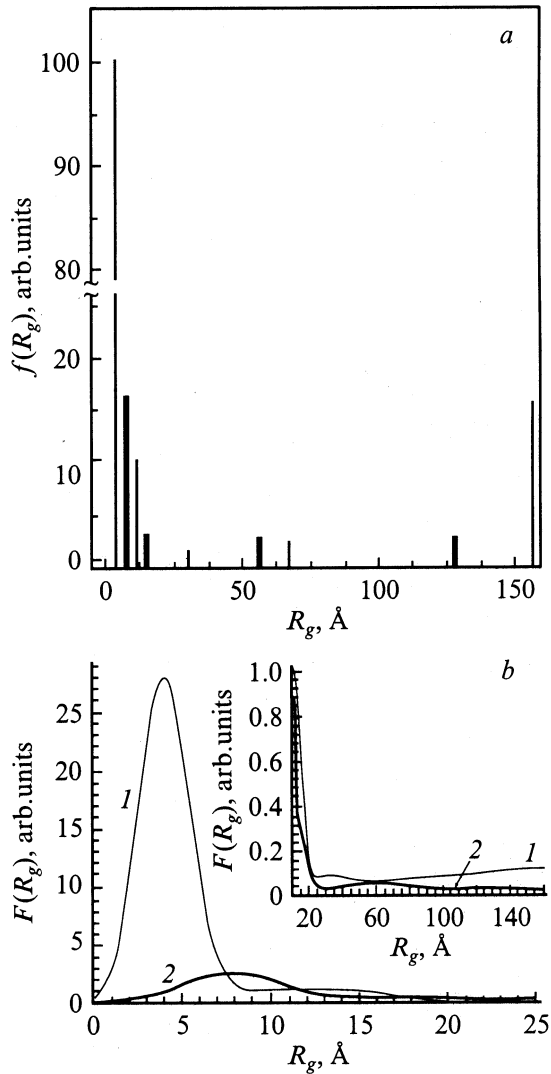


Рис. 4. Функции распределения нанонеоднородностей по размерам с дискретными значениями радиуса Гинье (а) и с учетом дисперсии радиусов Гинье (b), см. текст. Тонкие линии ($f_1(R_g)$) и кривые 1 ($F_1(R_g)$) относятся к нанопорам в исходном НПУ, жирные линии ($f_2(R_g)$) и кривые 2 ($F_2(R_g)$) — к нанокластерам серы (порам исходного НПУ, заполненным серой).

($sR_{gk} < 1$) и занимающих определенную долю объема $m_k(R_{gk})$. Процедура нахождения величин R_{gk} и соответствующих им $m_k(R_{gk})$ детально описывалась ранее [6]. Аналогичным образом анализировалась кривая МУРР, относящаяся к исходному НПУ (кривые 1 на рис. 2 и вставке к рис. 2).

На рис. 4,а в виде набора вертикальных отрезков высотой, пропорциональной $m_k(R_{gk})$, показаны дискретные функции распределения по радиусам инерции $f(R_g) = \sum_k m(R_g)\delta(R_g - R_{gk})$ для нанокластеров серы в нанокompозите (жирные линии) и для рассеивающих фрагментов в исходном НПУ (тонкие линии), найденные в результате такого анализа. Здесь $\delta(R_g - R_{gk})$ —

δ -функции Дирака ($\int_{-\infty}^{\infty} \delta(R_g - R_{gk})dR_g = 1$), так, что

$$\int_{-\infty}^{\infty} m(R_g)\delta(R_g - R_{gk})dR_g = m_k(R_{gk}).$$

На рис. 4, b показаны непрерывные функции распределения

$$F(R_g) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_k \frac{m_k}{R_{gk}} \exp\left[-\frac{(R_g - R_{gk})^2}{R_{gk}^2}\right],$$

полученные заменой δ -функций в выражении для $f(R_g)$ на нормированные к единице гауссовские функции в предположении, что в действительности радиусы инерции рассеивающих фрагментов имеют разброс (дисперсию) ΔR_{gk} вокруг соответствующих дискретных значений R_{gk} , причем $\Delta R_{gk} \sim R_{gk}$. Сходство в характере функций $f_2(R_g)$ и $f_1(R_g)$ (рис. 4, а) или $F_2(R_g)$ и $F_1(R_g)$ (кривые 2 и 1 на рис. 4, b), относящихся соответственно к заполненным серой нанопорам НПУ (или нанокластерам серы в нанокompозите) и нанонеоднородностям в исходном НПУ, указывает на то, что функции с индексом 1 отражают в основном распределение пустых нанопор в исходном НПУ. Различие же в ходе функций с индексами 1 и 2 может свидетельствовать о том, что не все нанопоры НПУ оказываются заполненными. В этом случае можно грубо оценить фактор заполнения нанопор серой в зависимости от их размеров как

$$\beta(R_g) = F_2(R_g)/F_1(R_g). \quad (10)$$

Как видно из рис. 4, b, наиболее заметное различие между функциями $F_2(R_g)$ и $F_1(R_g)$ имеет место в области наиболее мелких нанопор. Распределение $F_1(R_g)$ имеет резкий максимум при $R_{gm} \sim 4.1$ Å, что свидетельствует о высокой размерной однородности нанопор и находится в хорошем согласии с данными по адсорбции [1] и с предыдущими результатами по МУРР [6]. Более того, наиболее вероятный размер нанопор ~ 8.2 Å ($\sim 2R_{gm}$) практически совпадает с оценками данных из [1]. Это подтверждает вывод о том, что функции распределения $f_1(R_g)$ и $F_1(R_g)$ следует относить в основном к нанопорам. В то же время для нанопор, заполненных серой в нанокompозите, наиболее вероятный радиус инерции составляет ~ 7.7 Å. Как видно из рис. 4, самые мелкие нанопоры остаются в нанокompозите практически незаполненными: для них фактор заполнения $\beta(R_g) \ll 1$. При $R_g > 7.7$ Å функции $F_2(R_g)$ и $F_1(R_g)$ приближаются друг к другу, так что фактор заполнения $\beta(R_g)$ может достигать десятков процентов и даже становиться близким к единице (вставка на рис. 4, b). Заметим, что на рис. 4, b видна область размеров ($R_g = 7-11$ Å), где имеет место соотношение $F_2(R_g) > F_1(R_g)$, что в рамках наших рассуждений подразумевает $\beta(R_g) > 1$ и лишено физического смысла. Можно предположить, что подобное соотношение возникает из-за упоминавшегося выше

эффекта частичного заполнения пустого объема в более крупных нанопорах, вследствие чего нанокластеры серы указанных размеров в нанокompозите может оказаться больше, чем таких же по размерам нанопор в исходном НПУ. Нельзя исключить также, что данное соотношение связано просто с приближенным характером определения функций $f(R_g)$ и $F(R_g)$.

На основании полученных данных можно грубо оценить и интегральный фактор заполнения нанопор $\beta_{np} = V_{nS}/V_{np}$, где $V_{nS} = \sum_k m_k^{(S)}$ и $V_{np} = \sum_k m_k^{(np)}$ — объемы нанопор, заполненных серой в нанокompозите, и пустых нанопор в исходном НПУ. Оценки дают $\beta_{np} \sim 15 \text{ vol.}\%$, что значительно ниже упоминавшейся выше величины β_{tot} , найденной путем взвешивания образцов до и после введения серы. Отсюда следует, что значительная часть серы заполняет более крупные, так называемые микро- и макропоры, также имеющиеся в исходном НПУ [1].

Заметим, что наиболее вероятный размер нанокластеров серы примерно соответствует размеру элементарной ячейки ромбической серы. В этой связи разумно предположить, что в наиболее мелкие поры НПУ в процессе введения серы в лучшем случае могут попадать лишь отдельные атомы (атомный радиус серы 1.04 \AA) или молекулярные фрагменты типа S_2 , S_4 , S_6 , S_8 без последующего формирования кристаллической или аморфной структуры. Такие поры могут быть заполнены лишь частично или вообще остаться пустыми. В последнем случае, как показано в модели, возрастание средней электронной плотности среды при введении серы приводит к усилению рассеяния от оставшихся пустыми нанопор, что и наблюдается на эксперименте при значениях $s > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующих наиболее мелким нанопорам (рис. 2). При частичном заполнении содержание очень мелких нанопор в нанокompозите может оказаться выше, чем в исходном НПУ, поскольку, как уже отмечалось в разряд мелких могут перейти более крупные, но менее доступные для серы нанопоры. Этот эффект также может привести к усилению рассеяния при $s > 0.45 \text{ \AA}^{-1}$.

Таким образом, с помощью простого метода заполнения пор НПУ серой из кипящего раствора в толуоле получен нанокompозит углерод–сера с сопоставимым содержанием основной и введенной компонент. Высокая общая степень заполнения порового пространства серой ($\sim 75 \text{ vol.}\%$) при таком способе введения, по-видимому, определяется капиллярным втягиванием раствора в открытые поры НПУ, которое оказывается эффективным при повышении температуры раствора до кипения из-за снижения поверхностного натяжения и увеличения смачивания стенок пор. Проведены сравнительные измерения МУРР от нанокompозита и исходного НПУ, а также анализ возможных изменений в рассеивающей способности материала, связанных с заполнением нанопор серой, в рамках простой модели. Показано, что, благодаря снижению контраста между заполненными нанопорами и углеродным каркасом почти до нуля, введение серы

вызывает существенное уменьшение рассеивающей способности. Это позволило найти функцию распределения встроенных нанокластеров серы в нанокompозите по размерам и таким образом судить о распределении по размерам той части пор исходного НПУ, которая оказалась заполненной, а также заключить, что размерные характеристики структурных неоднородностей в НПУ относятся в основном к нанопорам. Из сопоставления результатов эксперимента и модели следует, что наиболее мелкие нанопоры (размером $8\text{--}16 \text{ \AA}$), составляющие значительную долю общего объема нанопор в исходном НПУ, остаются пустыми или, может быть, частично заполненными малыми молекулярными фрагментами серы. При этом интенсивность рассеяния на пустых порах в нанокompозите как более плотной среде оказывается выше, чем в исходном НПУ. Эффект усиления МУРР даже при уменьшении общего объема нанопор соответствующего размера характерен именно для высокопористых исходных материалов при введении сравнимых по плотности наполнителей и может наблюдаться при не слишком высоких факторах заполнения. При невысоких степенях нанопористости и в случае легких наполнителей, например, в экспериментах на угольных адсорбентах [7,8], в результате адсорбции всегда наблюдается только уменьшение интенсивности МУРР.

Список литературы

- [1] С.К. Гордеев, А.В. Вартанова. ЖПХ **66**, 7, 1080 (1994); **66**, 9, 1375 (1994).
- [2] С.К. Гордеев, А.В. Вартанова, С.Г. Жуков, И.Н. Грань, В.В. Соколов, Т.И. Мазаева, Р.Г. Аварбе. Патент Российской Федерации № 2026735. Бюллетень № 2 (1995).
- [3] S.K. Gordeev, R.G. Avarbz, A.E. Kravtjik, J.A. Kukushkina, V.V. Sokolov, T.V. Mazaeva, A.V. Grechinskaya. Int. Patent publ. under PCT. Int. Classific. CO4B 30/00, 35/52. Publ. Number WO98/54111 (1998).
- [4] R.G. Avarbz, A.V. Vartanova, S.K. Gordeev, S.G. Zhukov, B.A. Zelenov, A.E. Kravtjik, V.P. Kuznetsov, J.A. Kukushkina, T.V. Mazaeva, O.S. Pankina, V.V. Sokolov. US Patent N 5, 876, 787 (1999).
- [5] Science and Technology of Carbon Nanotubes / Ed. K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui. Elsevier (1999).
- [6] Р.Н. Кютт, Э.А. Сморгонская, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, А.М. Данишевский. ФФТ **41**, 5, 891 (1999); **41**, 8, 1484 (1999).
- [7] Г.М. Плавник, Т.П. Пуряева, М.М. Дубинин. Изв. РАН. Сер. хим. **7**, 628 (1993).
- [8] Г.М. Плавник, Т.П. Пуряева. I Нац. конф. по применению рентген-, синхротрон. излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов „РСНЭ’97“. Дубна. Сб. докл. (1997). Т. II. С. 149.
- [9] S. Gupta, B.R. Weiner, B.L. Weiss, G. Morell. Int. Conf. MRS 2001, San-Francisco. Abstracts. W6-9. P. 388.
- [10] Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская, Ю.А. Кукушкина, А.М. Данишевский. ФТТ **42**, 6, 132 (2000).