

Н.С. САЕНКО, А.М. ЗИАТДИНОВ

Аппроксимация дифрактограмм порошков нанографитов с учетом радиальной зависимости межатомных расстояний

Представлены основные контуры процедуры определения размеров, структурных параметров и процентного содержания нанографитов в их порошках путем полнопрофильной аппроксимации дифрактограммы образца с помощью набора профилей рентгеновской дифракции порошков модельных нанографитов. Показано, что использование модельных нанографитов с учетом радиальной зависимости межатомных расстояний в слое и зависимости межслоистого расстояния от количества атомов в слое позволяет описать дифрактограмму порошка нанографитов в широком угловом диапазоне, включая так называемый малоугловой γ -пик без предположений о наличии в нем других структур.

Ключевые слова: порошковая рентгеновская дифракция, нанографит, модельный нанографит, γ -пик, радиальная зависимость межатомных расстояний, полнопрофильная аппроксимация.

The approximation of X-ray diffractograms of nanographite powders taking into account the radial dependence of interatomic distances. N.S. SAENKO, A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

This paper outlines the procedure for determining the sizes, structural parameters and percentage content of various nanographite particles in its powders by full-profile approximation of the X-ray diffractogram sample using a set of X-ray diffraction profiles for powders of model nanographites. It was shown that taking into account the model nanographites with the radial dependence of interatomic distances within the layer and the dependence of interlayer distances on average number of atoms in the layer, allows to describe the X-ray diffraction profile of nanographite powder in the wide angular range including so-called γ -band in small angles without assumptions on presence of other structures in it.

Key words: X-ray powder diffraction, nanographite, model nanographite, γ -band, radial dependence of interatomic distances, full-profile approximation.

Введение

Наноразмерные углеродные структуры, в том числе наноразмерные сотовидные углеродные сетки с плоской π -электронной системой (нанографены) и их несколько-слойные стопки (нанографиты), благодаря своим уникальным характеристикам стали объектами пристального внимания исследователей [11, 12, 16, 19, 26–28]. Для корректной интерпретации большинства данных экспериментальных исследований этих объектов нужна максимально точная информация об их размерах и структуре [5, 12]. Одним из методов, широко используемых для получения такой информации, является метод

*САЕНКО Никита Сергеевич – младший научный сотрудник, ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

*E-mail: saenko@ich.dvo.ru

рентгеновской дифракции [4]. Однако профиль рентгеновского рассеяния на множестве (ансамбле) наночастиц, как правило, содержит всего несколько частично разрешенных широких полос (отражений), угловые значения максимумов которых уже не соответствуют межатомным и межплоскостным расстояниям, как это следует из условий Брэгга–Вульфа [22]. Анализ данных рентгеновской дифракции системы наночастиц усложняется также разбросом частиц по размерам и возможным наличием слабой корреляции их ориентаций (текстурой) [24]. Кроме того, значение коэффициента пропорциональности в известной формуле Шеррера для наночастиц существенно зависит от их размеров [8, 22]. И, наконец, в микро- и наноразмерных слоистых структурах порядок упаковки слоев может отличаться от упаковки, которая характерна для их макроскопических аналогов. Из всего вышесказанного следует, что общепринятые методики рентгеноструктурного анализа порошков частиц субмикронного размера могут быть непригодны для анализа дифрактограмм порошков наночастиц. Это обстоятельство диктует необходимость развития новых и совершенствования существующих методик определения средних размеров и значений структурных параметров наночастиц. В данной работе кратко описаны основные контуры методики полнопрофильной аппроксимации экспериментальных дифрактограмм порошков нанографитов с помощью набора профилей рентгеновской дифракции порошков модельных нанографитов и приведены некоторые результаты ее практического применения.

Материалы и техника экспериментов

Объект исследований – порошок нанографитов, полученный из коммерческих полиакрилонитрильных активированных углеродных волокон (АУВ) с удельной поверхностью $\approx 1400 \text{ м}^2/\text{г}$ по разработанной нами методике. Профили рентгеновской дифракции указанного углеродного материала записаны в геометрии Брэгга–Брентано на приборе марки «SmartLab» (фирма «Rigaku», Япония), оснащенном 9 кВт источником CuK_α излучения с длиной волны $\lambda = 0,15406 \text{ нм}$, вращающимся медным анодом и никелевым фильтром. Измерения проводились в угловом диапазоне 2θ от 3 до 105° в режиме непрерывной съемки со скоростью 1 градус в минуту.

Результаты и обсуждение

В традиционной методике анализа дифрактограмму порошка нанографитов после вычета из нее полинома четвертой степени от $1/2\theta$ [21], отражающего вклады в спектр фонового рассеяния (за счет малоуглового рассеяния, рассеяния на атомах углерода, не принадлежащих к нанографитам, рассеяния молекулами воздуха и другими факторами),

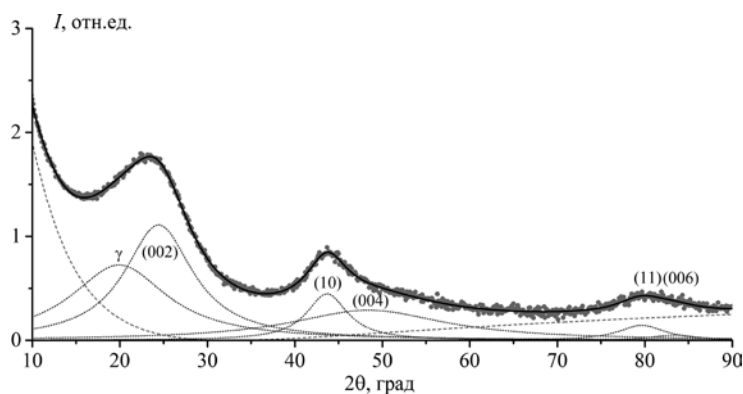


Рис. 1. Экспериментальный профиль рентгеновской дифракции порошка нанографитов (точки) и его аппроксимация шестью лоренцианами (пунктирные линии), отнесенными к γ -пику, (002), (10), (004), (11) и (006) отражениям. Штриховая линия – фоновое рассеяние, сплошная – сумма всех лоренцианов и фонового рассеяния

в диапазоне 2θ от 10 до 90° можно аппроксимировать шестью лоренцианами (рис. 1). Пять из них – хорошо известные по дифрактограммам мультислойных нанографенов отражения (002), (10), (004), (11) и (006) [10, 23]. Отметим, что отсутствие в разложении рассматриваемой дифрактограммы отражений общего вида (hkl) является характерным признаком турбостратной упаковки углеродных слоев [10, 23]. Из углового значения ширины ($\approx 24,4^\circ$) и углового значения положения ($\approx 9,5^\circ$) отражения (002), используя формулу Шеррера и условия Брэгга [7], можно оценить соответственно средний размер частиц графита в направлении, перпендикулярном к слоям $L_c \approx 0,817$ нм, и среднее расстояние между ними $d_c \approx 0,364$ нм. Аналогично по угловому значению ширины ($\approx 5,7^\circ$) и угловому значению положения ($\approx 43,7^\circ$) отражения (10) можно оценить соответственно средний латеральный размер частиц $L_a \approx 2,64$ нм и среднее расстояние между атомами углерода в слое $r_{c-c} \approx 0,138$ нм. Шестой лоренциан, наблюдаемый при $2\theta \approx 19,9^\circ$, в литературе принято называть γ -пиком [2, 3]. Происхождение γ -пика объясняют по-разному: рассеянием на алифатических боковых цепочках и/или на алициклических кольцах на краях нанографеновых слоев, и/или малоугловым рассеянием на близко расположенных частицах [2, 3]. Из условия Брэгга его угловому положению отвечает расстояние $d_\gamma \approx 0,446$ нм.

Основной предлагаемой нами методики анализа дифрактограммы порошка нанографитов является модель, в которой он рассматривается как гипотетический порошок, состоящий из q разновидностей модельных порошков. Каждая разновидность гипотетического порошка состоит из частиц с одинаковым числом слоев (нанографенов) M , а каждый нанографен содержит одинаковое число атомов N , т.е. толщины всех нанографитов L_c и их латеральные размеры L_a одинаковые. Очевидно, толщина M -слойного нанографита равна $L_c = (M-1) \times d$ ($M > 1$). Площадь нанографена равна произведению площади его элементарной ячейки $((3\sqrt{3}/2) \times (r_{c-c})^2)$ и количества таких ячеек в слое $(N/2)$. Следовательно, в случае нанографена дискообразной формы его диаметр L_a равен [22]:

$$L_a = r_{c-c} \sqrt{3\sqrt{3}N/\pi}. \quad (1)$$

Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции порошка нанографитов, скорректированного на поглощение и поляризацию рентгеновского излучения [6], проводилась с помощью выражения:

$$I(2\theta) = J_0(2\theta) + \sum_{i=1}^q w_i J_i(2\theta), \quad (2)$$

где $J_0(2\theta)$ – фоновое рассеяние, которое, по аналогии с традиционным анализом экспериментального профиля, описывается полиномом четвертой степени от $1/2\theta$ [21], второе слагаемое представляет собой сумму q удельных интенсивностей рассеяния порошков модельных нанографитов $J_i(2\theta)$, а w_i – вклад i -го порошка в теоретическую интенсивность рентгеновского рассеяния всего гипотетического порошка. Минимизация суммы квадратов отклонений значений интенсивности теоретического профиля, рассчитанного с использованием выражения (2), от значений интенсивности экспериментального профиля, скорректированного на поглощение и поляризацию рентгеновского излучения [6], производилась вариацией параметров w_i , а также коэффициентов полинома $J_0(2\theta)$. Нормированные значения параметров w_i , полученные в результате описанной аппроксимации, отражают процентный вклад соответствующих компонент в рассчитанный теоретический профиль. Далее с использованием параметров нанографитов r_{c-c} , d_c , L_a и L_c в модельных порошках, а также их относительных вкладов w_i , были рассчитаны средние взвешенные значения этих параметров как в порошке, содержащем модельные нанографиты с определенным числом слоев M , так и в порошке, содержащем модельные нанографиты всех типов.

Удельная интенсивность рассеяния порошком нанографитов $J_i(2\theta)$ определяется суммой некогерентной и когерентной составляющих. Некогерентное рассеяние на атомах

углерода рассчитывали по стандартной методике [6, 8]. Для расчета когерентного рассеяния мы выбрали модель турбостратного наногрфита с идеализированной структурой идентичных слоев, при этом полагали, что тепловые колебания атомов углерода в модельных частицах имеют ту же амплитуду, что и в макроскопическом графите [6, 8, 17]. Используя значения d_c и L_a из работы [25], а также формулу (1), получили эмпирическое выражение для описания зависимости d_c от N : $d_c = 0,333 + 0,049 \exp(-N/440)$ (в нм). Более сложной задачей является вывод аналитического выражения, учитывающего факторы, определяющие значение r_{c-c} . В различных органических и неорганических соединениях углерода среднее значение r_{c-c} коррелирует с так называемым порядком ковалентной связи η , который отражает среднее число электронных пар, принимающих участие в образовании этой связи [20]. В модельных наногрфенах, построенных на основе бензола, кратность связи можно определить как $\eta = (4N - m) / (3N - m)$, где m – число краевых атомов углерода, насыщенных водородом [1]. Используя в качестве реперных точек значения межатомных расстояний в бензоле ($\eta = 3/2$) [18], коронене ($\eta = 7/5$) [13] и графите ($\eta = 4/3$) [15], можно определить следующую эмпирическую зависимость межатомных расстояний от η : $r_{c-c} = 0,0175 - 0,0248 \times \eta$ (в нм). В простейших бензоидных полициклических ароматических углеводородах [13], а также в отдельных наногрфенах [9] зафиксировано уменьшение межатомных расстояний в направлении от внутренних областей к краям частицы. В идеализированных высокосимметричных наногрфенах эту зависимость можно считать радиальной и в общем виде задать выражением $R_n = R_{n0} (1 - f(R_{n0}))$, где R_n и R_{n0} соответственно расстояние от центра искаженного и неискаженного наногрфена до данного атома, $f(R_{n0})$ – некоторая безразмерная функция, задающая искажение R_{n0} .

Результаты аппроксимации экспериментальной дифрактограммы порошка наногрфитов в диапазоне 2θ от 10 до 90° с помощью выражения (2) методом полнопрофильного анализа с использованием модельных наногрфитов, построенных на основе бензола с различными способами задания межатомного и межплоскостного расстояний в них, представлены на рис. 2. Можно видеть, что аппроксимация с использованием теоретических профилей порошков модельных наногрфитов с фиксированными значениями r_{c-c} ($= 0,1421$ нм) и d_c ($= 0,335$ нм) является неудовлетворительной (рис. 2, кривая 2). Использование при аппроксимации профилей рентгеновской дифракции порошков модельных наногрфитов, в которых межатомные и межплоскостные расстояния зависят от латеральных размеров частиц, существенно улучшает описание экспериментального профиля

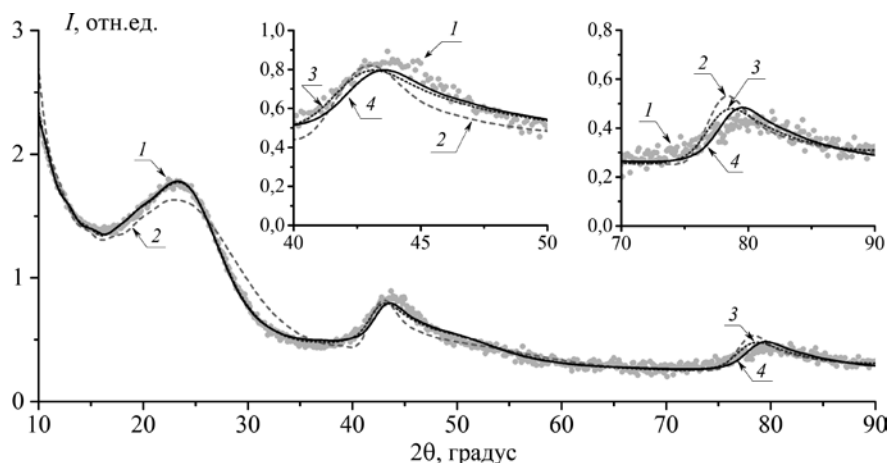


Рис. 2. Экспериментальный профиль рентгеновской дифракции порошка наногрфитов (1) и его аппроксимация набором дифрактограмм модельных порошков наногрфитов с одинаковыми (2), с зависящими от их латеральных размеров (3) и радиально убывающими (4) межатомными расстояниями. Во врезке в увеличенном масштабе представлены зависимости $I(2\theta)$ в двух диапазонах 2θ : 40–50° и 70–90°

(рис. 2, кривая 3). Также важно отметить, что в этом случае аппроксимирующая кривая, несмотря на то что в расчетную модель не закладывается предположение о присутствии в образце алифатических или алициклических структур, хорошо описывает область углов вблизи $2\theta \sim 20^\circ$, которая содержит γ -пик. Недостатком этой аппроксимации является заметное количественное расхождение между теоретическими и экспериментальными профилями при больших значениях 2θ ($\sim 80^\circ$). Одновременный учет зависимости межплоскостного расстояния в нанографите от числа атомов в нанографене и радиальной зависимости межатомных расстояний в нанографенах выражением $R_n = R_{n0}(1 - 0,015 R_{n0}/(L_a/2))$ существенно улучшает аппроксимацию при этих углах. Действительно, включение в расчеты второго фактора приводит к уменьшению амплитуды максимума в рассматриваемой области и к некоторому его смещению в сторону больших значений 2θ (рис. 2, кривая 4). Нормированные относительные вклады профилей порошков различных нанографитов в результирующую аппроксимирующую кривую, а также средние параметры нанографитов, рассчитанные с учетом радиального искажения решетки, представлены на рис. 3 и в таблице. Причинами оставшегося небольшого различия интенсивностей теоретического и экспериментального профилей могут быть: 1) отличие реальных форм нанографенов от симметричных форм молекул на основе бензола, следствием чего может быть иная зависимость в них межатомных расстояний, 2) пренебрежение в расчетах возможной выпуклой формой наружных слоев нанографитов [14], 3) отличие амплитуд тепловых колебаний атомов углерода в нанографите от таковых в макроскопическом графите [17].

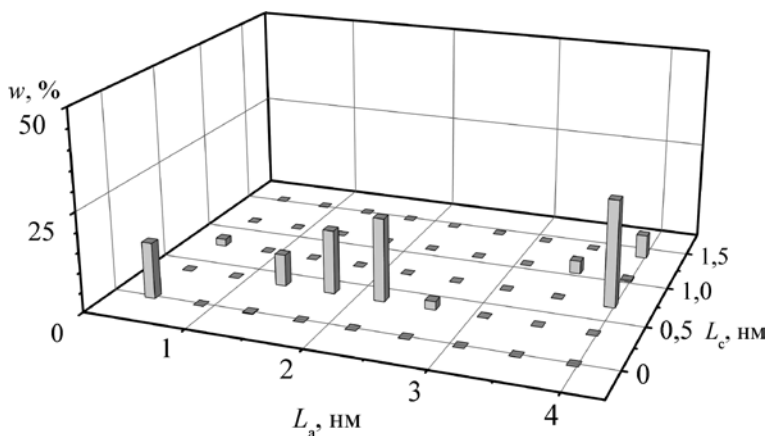


Рис. 3. Гистограмма нормированных относительных вкладов дифрактограмм порошков различных модельных нанографитов, отвечающих 4-му варианту аппроксимации на рис. 2

Значения структурных параметров нанографитов, отвечающие варианту 4 аппроксимации на рис. 2

Количество слоев, M	Среднее значение параметра по частицам с одинаковым M , нм			
	r_{c-c}	d_c	L_a	L_c
1	0,1400	–	0,468	–
2	0,1401	0,3706	1,93	0,37
3	0,1401	0,3513	3,74	0,70
4	0,1401	0,3532	3,56	1,06
5	0,1401	0,3493	3,96	1,40
Среднее значение параметра по частицам с $M = 1 \div 5$	0,1401	0,3619	2,42	0,58

Заклучение

Таким образом, нами разработана и реализована методика определения размеров, структурных характеристик и процентного содержания различных мультислойных нанографенов (нанографитов) в их трехмерно-разупорядоченных системах (порошках) путем полнопрофильного моделирования спектра рентгеновской дифракции образца набором кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов с учетом радиального изменения межатомных расстояний в слое и зависимости межслоевых расстояний от среднего числа атомов в слое. С помощью указанной методики нам впервые в научной литературе удалось описать соответствующий спектр порошка нанографитов при малых углах, в том числе так называемый γ -пик, без предположений о наличии в образце дополнительных структур.

Дифрактограммы порошков нанографитов записаны в Дальневосточном центре структурных исследований (Институт химии ДВО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Belenkov E.A. Formation of graphite structure in carbon crystallites // *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37, N 9. P. 928–934.
2. Biennier L., Georges R., Chandrasekaran V., Rowe B., Bataille T., Jayaram V., Reddy K.P.J., Arunan E. Characterization of circumstellar carbonaceous dust analogues produced by pyrolysis of acetylene in a porous graphite reactor // *Carbon.* 2009. Vol. 47, N 14. P. 3295–3305.
3. Boruah R.K., Saikia B.K., Baruah B.P., Dey N.C. X-ray scattering study of the average polycyclic aromatic unit in Ledo coal // *J. Appl. Crystallogr.* 2008. Vol. 41, N 1. P. 27–30.
4. Das R., Ali M.E., Hamid S.B.A. Current applications of X-ray powder diffraction – A review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. Vol. 38. P. 95–109.
5. Enoki T., Ando T. (eds). *Physics and Chemistry of Graphene – Graphene to Nanographene*. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd., 2013. 476 p.
6. Fujimoto H., Shiraiishi M. Characterization of unordered carbon using Warren–Bodenstein’s equation // *Carbon.* 2001. Vol. 39, N 11. P. 1753–1761.
7. Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., Akuzawa N. Effect of crystallite size on the chemical compositions of the stage 1 alkali metal-graphite intercalation compounds // *Carbon.* 1994. Vol. 32, N 2. P. 193–198.
8. Fujimoto H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures // *Carbon.* 2003. Vol. 41, N 8. P. 1585–1592.
9. He K., Lee G.D., Robertson A.W., Yoon E., Warner J.H. Hydrogen-free graphene edges // *Nat. Commun.* 2014. Vol. 5. P. 1–7.
10. Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H., Shiraiishi M., Inagaki M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials // *Carbon.* 2004. Vol. 42. P. 701–714.
11. Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S., Agarwala A., Biswas T., Sarker S.K., Krishnamurthy H.R., Jain M., Shenoy V.B., Ghosh A. Quantized edge modes in atomic-scale point contacts in graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2017. Vol. 12. P. 564–568.
12. Krueger A. *Carbon materials and nanotechnology*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2010. 490 p.
13. Krygowski T.M., Cyranski M., Ciesielski A., Swirska B., Leszczynski P. Separation of the energetic and geometric contributions to aromaticity. 2. Analysis of the aromatic character of benzene rings in their various topological environments in the benzenoid hydrocarbons. crystal and molecular structure of coronene // *J. Chem. Inf. Model.* 1996. Vol. 36, N 6. P. 1135–1141.
14. Li Z.Q., Lu C.J., Xia Z.P., Zhou Y., Luo Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon // *Carbon.* 2007. Vol. 45, N 8. P. 1686–1695.
15. Lynch R.W., Drickamer H.G. Effect of high pressure on the lattice parameters of diamond, graphite, and hexagonal boron nitride // *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 44, N 1. P. 181–184.
16. Magda G.Z., Jin X., Hagymasi I., Vancso P., Osvath Z., Nemes-Incze P., Hwang C., Biro L.P., Tapasztó L. Room temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons // *Nature.* 2014. Vol. 514. P. 608–611.
17. Mu S.J., Su Y.C., Xiao L.H., Liu S.D., Hu T., Tang H.B. X-ray diffraction pattern of graphite oxide // *Chinese Phys. Lett.* 2013. Vol. 30, N 3. P. 096101.
18. Nayak S.K., Sathishkumar R., Row T.N.G. Directing role of functional groups in selective generation of C–H $\cdots\pi$ interactions: In situ cryo-crystallographic studies on benzyl derivatives // *CrystEngComm.* 2010. Vol. 12, N 10. P. 3112–3118.

19. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. Theory of Superconductivity of Carbon Nanotubes and Graphene // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. Vol. 76, N 3. P. 033702.
20. Shriver D., Weller M., Overton T., Rourke J., Armstrong F. *Inorganic Chemistry*. N.Y.: W.H. Freeman and Company, 2014. 912 p.
21. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M., Grecu V.V. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // *Dig. J. Nanomater. Bios.* 2016. Vol. 11, N 2. P. 435–442.
22. Warren B.E., Bodenstern P. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks // *Acta Crystallogr.* 1965. Vol. 18, N 2. P. 282–286.
23. Warren B.E. X-ray diffraction in random layer lattices // *Phys. Rev.* 1941. Vol. 59, N 9. P. 693–698.
24. Wilson A.J.C. On variance as a measure of line broadening in diffractometry: effect of a distribution of sizes on the apparent crystallite size // *J. Appl. Cryst.* 1968. Vol. 1, N 3. P. 194–196.
25. Zerda T.W., Xu W., Yang H., Gerspacher M. The effects of heating and cooling rates on the structure of carbon black particles // *Rubber Chem. Technol.* 1998. Vol. 71, N 1. P. 26–37.
26. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. Molecular and electronic structures and magnetic properties of multilayer graphene nanoclusters and their changes under the influence of adsorbed molecules // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66, N 5. P. 837–848.
27. Ziatdinov A.M. Nanographites, their compounds, and film structures // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64, N 1. P. 1–14.
28. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, N 39. P. 26957–26968.