

УДК 538.9:539.2

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ШУНГИТА КАК “КОНТЕЙНЕРА” ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2024 г. В. Б. Пикулев^а, *, С. В. Логинова^а

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

*e-mail: pikulev@petrsu.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 21.02.2024 г.

Предложена модель структуры термически модифицированного шунгитового углерода, который может быть использован в качестве контейнера для получения и длительного удержания наноразмерных частиц. Такие наночастицы охарактеризованы по присущей им фотолюминесцентной активности. Поскольку наноразмерные частицы углерода не вступают в химическое взаимодействие с шунгитовой матрицей при нормальных условиях, их люминесцентные свойства сохраняются длительное время. Описание многоуровневой структуры шунгитового углерода моделью хаотически ориентированных агломераций турбостратных стопок графеновых листов подтверждено данными рентгенографического эксперимента.

Ключевые слова: шунгит, модель структуры, методы рентгенографии, фотолюминесцентная спектроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096024070069, **EDN:** EVIDPK

ВВЕДЕНИЕ

Многообразие физико-химических свойств терморасширенных графитовых материалов обеспечивает широкую область их применения. Поглощение газов и жидкостей такими материалами позволяет использовать их для создания селективных мембран, поглотителей, матриц для хранения и переноса наночастиц [1–6].

Атомно-микроскопическая модель структуры шунгитового углерода описана в [7, 8] на квантово-химическом уровне и представляет собой многоуровневую фрактальную структуру, состоящую из турбостратных стопок наноллистов восстановленного оксида графена, а глобулярная композиция этих стопок определяет вторичные и третичные уровни структуры.

В [9] исследована инкапсуляция дисперсии в изопропиловом спирте кремниевых и углеродных наночастиц в порах термически модифицированного шунгитового углерода. Результаты

люминесцентного анализа и ИК-спектроскопии показали, что возможно длительное (в течение нескольких месяцев) удержание сорбата в порах шунгитового углерода в нормальных условиях. Не выявлено какого-либо взаимодействия сорбата с материалом шунгитовой матрицы. Сохраняются люминесцентные свойства как углеродных, так и кремниевых наночастиц. В частности, фотолюминесцентный отклик наночастиц кремния подвержен быстрой деградации в атмосфере при комнатной температуре. Те же наночастицы кремния в шунгитовой матрице после длительного хранения показывают практически неизменный сигнал фотолюминесценции, в то время как ее интенсивность в случае референсных наночастиц кремния на планарной кремниевой поверхности уменьшается более чем в два раза.

В [10] была получена модель структуры ближнего упорядочения, термически модифицированного шунгитового углерода, представляющая собой хаотически разориентированные стопки

толщиной до 7 Å графеновых листов с размерами 26×27 Å.

В настоящей работе проведен компьютерный эксперимент, позволивший описать модель многоуровневой структуры термически модифицированного шунгитового углерода. Для поиска модели структуры был использован подход [10, 11], хорошо апробированный при исследованиях характера взаимного расположения атомов в области ближнего упорядочения природных и синтезированных углеродных материалов. Подход заключался в построении моделей, представляющих собой конфигурации атомов, состоящие из изогнутых, хаотически ориентированных углеродных слоев. Затем турбостратные стопки собирали в глобулы. Для проверки предложенной модели структуры были использованы результаты рентгенографических экспериментов: для моделей проводили расчеты s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$, которые сравнивали с соответствующими кривыми, полученными на основе экспериментальной кривой распределения интенсивности рассеяния $I(s)$ [11].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

По экспериментальной дифрактограмме шунгитового углерода, характерной для аморфнокристаллических материалов, были оценены размеры областей когерентного рассеяния, межслоевые расстояния в стопках углеродных слоев [9]. Установлено [10], что толщина стопок после термической модификации уменьшается до 7 Å, межслоевые расстояния ~ 3.51 Å, в то время как расчеты количественных характеристик ближнего порядка методом Финбака показывают, что межслоевое расстояние составляет 3.33 Å. Порядка 3% атомных позиций углерода становятся вакантными в результате термической модификации. Также в [9] показано, что в результате искажения слоев часть атомов уходит в межслоевое пространство. Эти данные были использованы при выборе начальных размеров, взаимного расположения, степени искажения углеродных листов, формирующих турбостратные стопки в моделях структуры шунгитового углерода.

Для поиска модели, описывающей структуру исследуемого образца, строили модельные кластеры, которые представляли собой агрегаты пяти–десяти турбостратных стопок (глобулы). Количество слоев в стопке варьировалось от трех до пяти, длина и ширина углеродных слоев ~ 20 – 40 Å, толщина стопки — от 7 до 14 Å. Слои в стопках были искажены и разориентированы относительно друг друга на углы от 0.1° до 15° .

В ходе моделирования изменяли число вакантных атомных позиций (от 1 до 8%). Рассматривали кластеры, в которых часть атомов, покинувших свои регулярные позиции, размещалась в межслоевом пространстве.

Достоверность моделей оценивали путем сравнения результатов компьютерного моделирования с данными, полученными методом рентгенографии. Так как дальность корреляции во взаимном расположении атомов в исследуемом образце шунгитового углерода [9] велика, дифракционные картины для моделей рассчитывали по формуле Дебая для совокупности одинаковых и хаотически ориентированных по отношению друг к другу модельных кластеров — глобул [12]. Этот подход позволяет сократить время расчета кривых распределения интенсивности рассеяния при учете того, что в конденсированном состоянии вещества среди множества расстояний r_{pq} между парами атомов с номерами p и q встречаются одинаковые или близкие по значению. В этом случае распределение интенсивности рассеяния кластером может быть вычислено по формуле:

$$I(s) = \sum_{p=1}^N f_p f_p^* + \sum_{i=1}^{N_{\max}} \left(f_p^* f_q + f_p f_q^* \right) \times \\ \times N_{r_i} \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} \exp(-0.5\sigma_i^2 s^2),$$

где f — функция атомного рассеяния, являющаяся комплексной величиной, s — модуль дифракционного вектора, r_{pq} — расстояния между парой атомов с номерами p и q в кластере, состоящем из N атомов, $N_{\max}$ — число различных межатомных расстояний r_i , N_{r_i} — число пар атомов в кластере, которые находятся на одинаковом расстоянии r_i друг от друга, σ_i — дисперсия r_i . Так как рассчитанное значение $I(s)$ зависит от числа атомов в кластере, его необходимо разделить на число единиц состава для сравнения рассчитанной кривой $I(s)$ с экспериментальной.

На основе полученных кривых $I(s)$ были рассчитаны кривые $H(s)$, которые сравнивали с экспериментальными кривыми s -взвешенных интерференционных функций:

$$H(s) = s[I(s) - f(s)] \exp(-\alpha^2 s^2) g^{-2}(s),$$

где $\exp(-\alpha^2 s^2)$ — множитель затухания, $g^{-2}(s)$ — фактор обострения, повышающий контрастность интерференционной функции рассеяния [11–13]. Для сравнения были использованы именно кривые s -взвешенной интерференционной функции,

так как они более контрастны по сравнению с кривыми распределения интенсивности рассеяния. Для углеродных материалов фактор недоверности рассчитанной и экспериментальной кривой $H(s)$ не должен превышать 15%.

Исследуемые образцы шунгитовых матриц получены из обогащенного шунгитового углерода высокоуглеродистых пород путем кислотной интеркаляции [9]. Размол микрокристаллической целлюлозы, которая выступает в качестве исходного продукта для получения углеродных наночастиц, проводили в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette 7 premium line в течение 6 ч. Степень кристалличности измельченной микрокристаллической целлюлозы, вычисленная по данным ИК-спектроскопии методом Нельсона–О’Коннора, составила 55%. Образцы шунгита размером 1–3 мм помещали в суспензию измельченной целлюлозы в изопропиловом спирте на 30 мин. Затем высушивали и отжигали при температуре 350°C в течение 30 с.

Спектры фотолюминесценции регистрировали на спектрографе SOL SL-100M с охлаждаемым ПЗС-детектором. В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использовался непрерывный He–Cd лазер с длиной волны возбуждения 325 нм и мощностью 15 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построенный на первом этапе работы модельный кластер состоял из восьми стопок. Суммарный объем пор для модели характеризовался значением $\sim 0.507 \text{ см}^3/\text{г}$, что вдвое превышало суммарный объем порового пространства в исследуемом образце шунгитового углерода [9]. Поэтому половина порового пространства в модельном кластере была заполнена областями с разупорядоченной структурой — искаженными слоями графена. Размер глобулы составил $\sim 70 \text{ \AA}$, общее количество атомов в кластере 7485.

Сравнение кривых распределения интенсивности рассеяния, кривых s -взвешенных интерференционных функций и радиальных функций распределения атомов $W(r)$ для модифицированного шунгитового углерода и модельного кластера представлено на рис. 1. Кривые качественно согласуются друг с другом. Значение фактора недоверности кривых s -взвешенных интерференционных функций составило 10%.

На рис. 2 представлен фрагмент модельного кластера, состоящего из трех графеновых слоев размером $10a \times 10b$, где a и b — периоды элементарной ячейки гексагонального графита. Углы

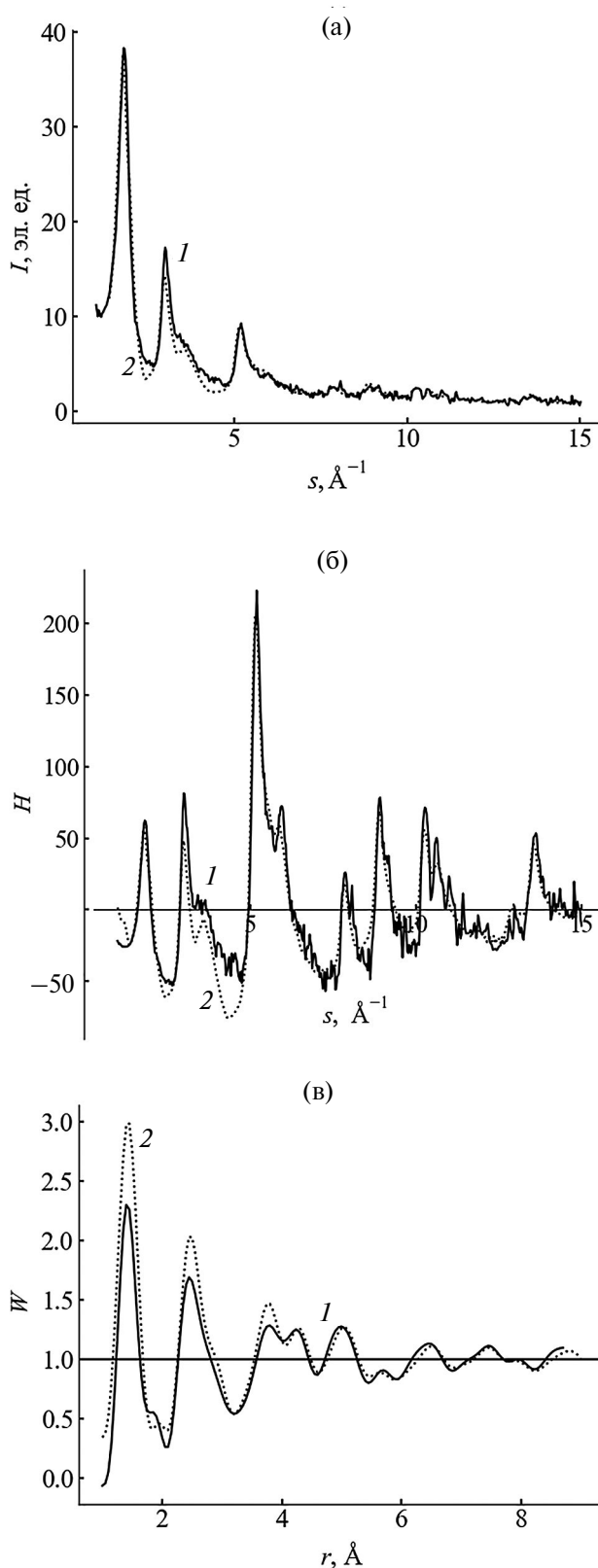


Рис. 1. Зависимости интенсивности рассеяния $I(s)$ (а), s -взвешенных интерференционных функций $H(s)$ (б) и радиальных функций распределения атомов $W(r)$ (в) для образца шунгитового углерода (1) и модели (2).

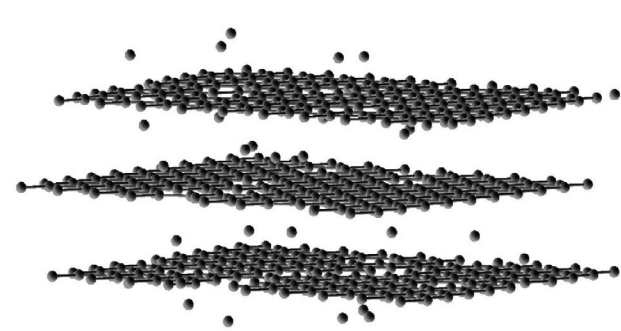


Рис. 2. Стопка из трех графеновых слоев.

разориентации слоев для этой стопки составляют -7.71° , 5.54° . В среднем для всех фрагментов итогового кластера углы разориентации углеродных слоев изменяются в пределах от -10° до 10° . Среднее межслоевое расстояние $3.4 \text{ \AA}$.

При построении моделей часть атомов из регулярных позиций помещали в межслоевое пространство (рис. 2). Наименьших значений фактора недоверности удалось достичь в случае, когда в глобуле порядка 3% атомов углерода покидают свои регулярные позиции. Также в глобуле встречаются стопки слоев, в которых до 6% атомов углерода находятся в межслоевом пространстве.

На рис. 3 представлен модельный кластер, состоящий из восьми стопок графеновых слоев. Взяты стопки двух видов с размерами $24 \times 24 \times 7$ и $29 \times 39 \times 10 \text{ \AA}$ соответственно. Внутриглобулярное пространство с размерами $5-25 \text{ \AA}$, сопоставимое с размерами стопок графеновых слоев, заполнено искаженными слоями графена, описывающими

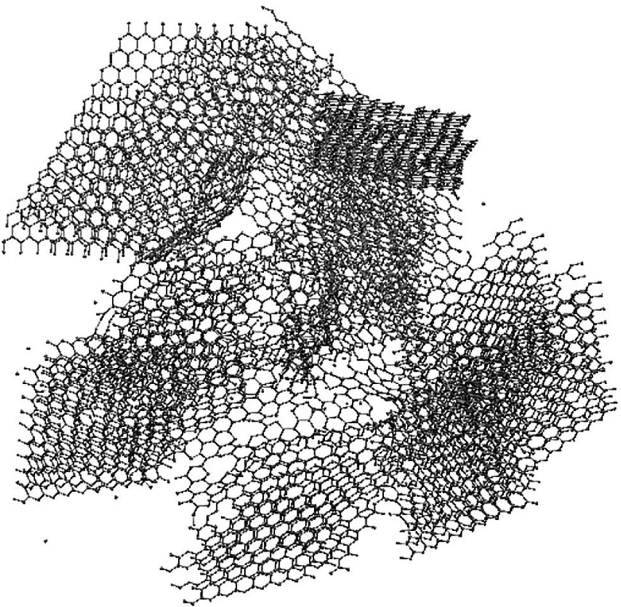


Рис. 3. Модельный кластер.

области с разупорядоченным расположением атомов в структуре шунгитового углерода. Таким образом, в рассмотренной многоуровневой структуре присутствуют поры, значительно отличающиеся размерами. Для шунгитовой матрицы характерно наличие в ней структурных элементов различных форм и размеров.

Результаты расчета количественных характеристик ближнего порядка для термически модифицированного шунгитового углерода в сравнении с модельными данными представлены в табл. 1. Анализ значений, представленных в таблице, по-

Таблица 1. Радиусы r_i , размытие σ_i координационных сфер и координационные числа N_i для модифицированного шунгитового углерода в сравнении с модельными данными

№ сферы	Модифицированный шунгитовый углерод			Модель	
	$r_i, \text{ \AA}$	$\sigma_i, \text{ \AA}$	N_i	$r_i, \text{ \AA}$	N_i
1	1.43	0.01	2.1 ± 0.1	1.43	2.3
2	1.83	0.01	0.8 ± 0.1	1.81	0.6
3	2.45	0.13	5.1 ± 0.1	2.47	4.7
4	2.87	0.21	4.7 ± 0.2	2.86	3.2
5	3.33	0.01	2.0 ± 0.1	3.35	1.3
6	3.74	0.20	10.2 ± 0.3	3.74	7.3
7	4.25	0.26	15.3 ± 0.3	4.26	11.8
8	4.95	0.32	24.0 ± 0.5	4.96	14.5
$\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ \AA}; \Delta \sigma_i = 0.02 \text{ \AA}$					

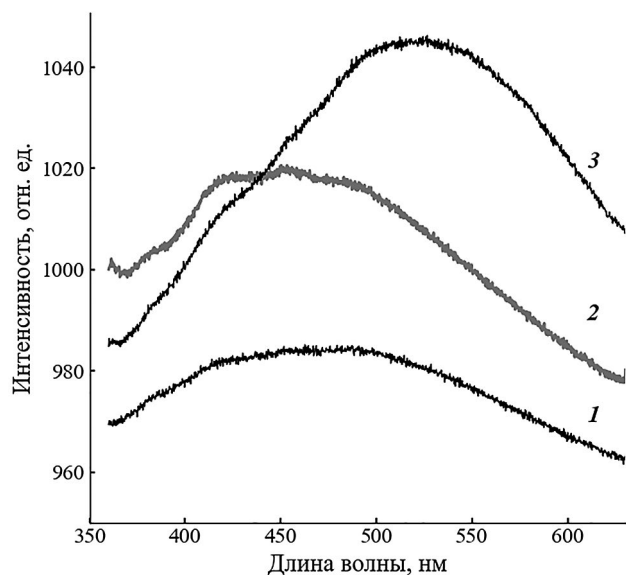


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции шунгитового углерода до (1) и после (2) сорбции наноцеллюлозы, а также после отжига (3).

казывает, что модельные радиусы координационных сфер в пределах погрешности эксперимента согласуются с данными, полученными методом Финбака—Уоррена. Таким образом, предложенная в работе модель структуры термически модифицированного шунгитового углерода корректно описывает его многоуровневую структурную организацию.

Спектры люминесценции шунгитового углерода до и после сорбции суспензии измельченной целлюлозы в изопропиловом спирте и после отжига представлены на рис. 4. Исходная матрица шунгитового углерода практически не люминесцирует, и кривая 1 может играть роль фонового излучения. В результате сорбции целлюлозы появляется интенсивный пик в области 450 нм (кривая 2), характерный для фотолюминесценции, наблюдаемой в микрокристаллической целлюлозе [14]. Последующий отжиг образцов приводит к карбонизации целлюлозы в порах шунгитовой матрицы и к появлению пика в области 520 нм (кривая 3), что соответствует люминесценции углеродных наночастиц [15] с разупорядоченной структурой.

Природа типичной люминесценции, наблюдаемой в целлюлозах и углеродных наноструктурах при нормальных условиях даже в случае, если наноструктуры синтезированы различными методами, до сих пор остается предметом дискуссий [16–21]. Общепринятым является факт, что сами по себе молекулы целлюлозы и углеродные наночастицы не обладают люминесценцией в видимой

области спектра [16, 20, 21]. Однако нередко высказывается мнение, что рекомбинационный механизм излучения в купе с эффектом квантового ограничения носителей заряда может иметь место в приповерхностном либо в адсорбированном слое атомов, соответствующих наночастиц [17, 19, 21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что наиболее вероятной моделью, описывающей структуру термически модифицированного шунгитового углерода, можно считать модель, представляющую собой глобулярную структуру с размерами порядка 70 Å. Глобулу образуют восемь турбостратных стопок графеновых слоев. Каждая стопка состоит из трех или четырех слоев с размерами $24 \times 24 \times 7$ и $29 \times 39 \times 10$ Å соответственно. В кластере 7485 атомов. Количество вакантных позиций атомов углерода в сетках порядка 3% от общего числа атомов в кластере. Такое же количество атомов углерода находится в межслоевом пространстве. Средние размеры порового пространства между стопками слоев порядка 15 Å. Внутриглобулярное пространство заполнено искаженными графеновыми слоями. Предложенная в работе модель структуры согласуется с результатами, полученными ранее методами рентгенографии и методом Финбака [9, 10]. Такая структура может стать эффективным “контейнером” для получения и длительного хранения углеродных наночастиц с сохранением их люминесцентных свойств.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машерова Н.П., Григорьев С.В., Гузова Л.М. // Тр. БГТУ. 2017. Сер. 2. № 2. С. 164.
2. Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В., Петухова Г.А., Полунин К.Е., Ульянов А.В., Буряк А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. С. 234.
3. Полунина И.А., Высоцкий В.В., Сенчихин И.Н., Полунин К.Е., Гончарова И.С., Петухова Г.А., Буряк А.К. // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 2. С. 192.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17020107>
4. Голубев Е.А. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 16.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413050107>
5. Петухова Г.А., Кулькова Т.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 1. С. 100.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3225>

6. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. // Рос. хим. журнал. 2006. Т. 1. № 1. С. 75.
7. Шека Е.Ф., Голубев Е.А. // Журнал технической физики. 2016. Т. 86. № 7. С. 74.
<https://doi.org/10.1134/S1063784216070239>
8. Шека Е.Ф., Рожкова Н.Н. // Тр. Карельского науч. Центра РАН. 2016. № 2. С. 89.
<https://doi.org/10.17076/geo264>
9. Pikulev V.B., Loginova S.V., Loginov D. V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. V. 16. P. 747.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022050159>
10. Loginov D. V., Pikulev V.B., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 337.
<https://doi.org/10.1134/S1027451021020270>
11. Логинов Д.В., Алешина Л.А., Фофанов А.Д. // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2010. № 8. С. 99.
12. Фофанов А.Д., Лобов Д.В., Логинов Д.В. // Уч. зап. Петрозавод. гос. ун-та. 2010. № 4. С. 106.
13. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д., Кютт Р.Н. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 16.
<https://doi.org/10.1134/S1063783411080038>
14. Pikulev V.B., Loginova S.V., Gurtov V.A. // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 1.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-426>
15. Пикuleв В.Б., Логинова С.В., Мокеев Д.А., Мак-кеева О.А. // International Scientific and Technical Conference "Modern Electrochemical Technologies and Equipment". Минск: БГТУ, 2021. С. 67.
16. Su Z.C., Ye H.G., Xiong Z., Lou Q., Zhang Z., Tang F., Tang J.Y., Dai J.Y., Shan C.X., Xu S.J. // Carbon. 2018. V. 126. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.013>
17. Lin S., Cheng Y., Lin C., Fang J., Xiang W., Liang X. // J. Alloys Compd. 2018. V. 742. P. 212.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.194>
18. Hong G., Diao S., Antaris A.L., Dai H. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 19. P. 10816.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00008>
19. Кокорина А.А., Прихожденко Е.С., Сухоруков Г.Б., Sapelkin A.V., Горячева И.Ю. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. С. 1157.
<https://doi.org/10.1070/RCR4751>
20. Potthast A., Rosenau T., Kosma P. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 205. P. 1.
https://doi.org/10.1007/12_099
21. Zeng M., Li T., Liu Y., Lin X., Zu X., Mu Y., Chen L., Huo Y., Qin Y. // Chem. Engin. J. 2022. V. 446. № 2. P. 136935.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136935>

Possibilities of Using Shungite as a “Container” for Carbon Nanoparticles

V. B. Pikulev^{1,*}, S. V. Loginova¹

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

**e-mail: pikulev@petrsu.ru*

A model of the structure of thermally modified shungite carbon is proposed, which can be used as a container for the production and long-term retention of nanosized particles. Such nanoparticles are characterized by their inherent photoluminescent activity. Since nano-sized carbon particles do not enter into chemical interaction with the shungite matrix under normal conditions, their luminescent properties are maintained for a long time. The description of the multilevel structure of shungite carbon by the model of randomly oriented agglomerations of turbostratic stacks of graphene sheets is confirmed by X-ray data.

Keywords: shungite, structure model, X-ray diffraction methods, photoluminescence spectroscopy.