

©2012 р. В.І. Мандзюк, Н.І. Нагірна¹, Ю.О. Кулик², Р.П. Лісовський³

¹Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ

²Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів

³Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

ФРАКТАЛЬНА СТРУКТУРА ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Методами малокутового X-хвильового розсіяння та низькотемпературної порометрії досліджено фрактальну структуру пористих вуглецевих матеріалів, отриманих гідротермальною карбонізацією рослинної сировини в інтервалі температур 600÷1100°C. Показано, що структура пористих вуглецевих матеріалів утворена як масовими фракталами, так і поверхневими фрактальними агрегатами. Встановлено особливості трансформації фрактальної структури пористих вуглецевих матеріалів у результаті збільшення температури карбонізації.

Ключові слова: фрактальна розмірність, адсорбція, нанокластер, X-променеві методи.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния и низкотемпературной порометрии исследовано фрактальную структуру пористых углеродных материалов, полученных гидротермальной карбонизацией растительного сырья в интервале температур 600÷1100°C. Показано, что структура пористых углеродных материалов образована как массовыми фракталами, так и поверхностными фрактальными агрегатами. Установлены особенности трансформации фрактальной структуры пористых углеродных материалов в результате увеличения температуры карбонизации.

Ключевые слова: фрактальная размерность, адсорбция, нанокластер, рентгеновские методы.

The fractal structure of porous carbon materials, obtained by hydrothermal carbonization of plant raw material in temperature interval 600÷1100°C, is explored by small angle X-ray scattering and low temperature porometry methods. It is shown, that a porous carbon materials structure is formed both mass fractals and surface fractal aggregates. The peculiarities of transformation of porous carbon materials fractal structure as a result of temperature carbonization grows are set.

Keywords: fractal dimension, adsorption, nanocluster, X-ray methods.

Вступ

Новітній метод фрактального аналізу в останні десятиліття став потужним засобом для опису геометричних і структурних властивостей фрактальних поверхонь і пористих структур [1,2]. Фрактальна розмірність є число, яке характеризує задані властивості речовини. Як правило, існують два традиційні визначення для опису фрактальності пористого матеріалу – фрактальна розмірність пор [3-5] і фрактальна розмірність поверхні [6,7].

Перша фрактальна розмірність відображає нерегулярність у розподілі пор: чим більшим є значення фрактальної розмірності пор, тим вужчим є розподіл пор за розмірами, поведінка якого описується степеневим законом. Значення фрактальної розмірності пор 2 і 3 відповідає, відповідно, пористому

матеріалу, який володіє гомогенним розподілом пор за розмірами та матеріалу, який містить пори практично однакового розміру. З іншого боку, друга фрактальна розмірність характеризує нерегулярність поверхні пор: чим більшим є значення фрактальної розмірності поверхні, тим більш нерівномірною і шорсткою є поверхня пор. Значенням фрактальної розмірності поверхні 2 володіє матеріал з ідеально плоскою поверхнею, а сильно шорсткій поверхні пор відповідає значення фрактальної розмірності поверхні 3.

Оскільки геометрія і структура поверхні пор тісно пов'язані із площею поверхні, яка є електроактивною до електроліту і відіграє ключову роль у збільшенні ємності матеріалів, які використовуються у якості електродів для суперконденсаторів [8,9] або літійових джерел живлення [10], то постає необхідність

у більш детальнішому вивченні структурно-морфологічних властивостей таких матеріалів та аналізі впливу на них різних технологічних чинників (температури отримання, швидкості нагрівання, різновид обробки). До таких матеріалів належать пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), які знайшли ефективне застосування як сорбенти, очищувачі рідин і газів, носії каталізаторів тощо [11-13].

Отже, метою даної роботи є дослідження фрактальної будови ПВМ і визначення параметрів, які характеризують його фрактальні властивості (фрактальна розмірність масового D_v і поверхневого D_s фракталів, розмір нанокластерів L_0 , радіус інерції кластерів R_g), з використанням методу малокутового X-хвильового розсіяння та адсорбції/десорбції азоту (низькотемпературної порометрії).

Експеримент

Нами досліджувалися зразки ПВМ, отримані в діапазоні температур гідротермальної карбонізації $t=600 \div 1100^\circ\text{C}$ (температура змінювалася через кожні 100°C) в автоклаві, заповненому дистильованою водою. Вихідною сировиною для отримання ПВМ були подрібнені механічним способом кісточка абрикосу.

Вимірювання спектрів малокутового розсіяння проводились на X-хвильовому дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінюванні ($\lambda=1,5418\text{\AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристалу LiF , в режимі проходження пучка X-хвильового випромінювання через зразок. Для обмеження паразитного розсіяння від монокристала-монокроматора і вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіяння використовували коліматори первинного і розсіяного пучків. Використання колімаційної системи дозволяє проводити вимірювання спектрів малокутового розсіяння, починаючи з $s=0,015 \text{\AA}^{-1}$ ($s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ – хвильовий вектор, θ – половина кута Бреґґа). Перед детектором встановлювали щілину $0,1 \text{ мм}$, що відповідає просторовому розділу детектора $\Delta(2\theta)_d=0,02^\circ$. Реєстрація роз-

сіяного випромінювання проводилась у режимі сканування з кроком $0,05^\circ$, час експозиції $\tau=125 \text{ с}$. В області найменших кутів розсіяння на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням у зразку. При обробці результатів з метою виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяння використовували співвідношення:

$$I^*(2\theta) = I_{\text{exp}}(2\theta) - T \cdot I_0(2\theta),$$

де $I^*(2\theta)$ – істинна інтенсивність розсіяння, $I_{\text{exp}}(2\theta)$ – експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_0(2\theta)$ – розподіл інтенсивності первинного пучка, $T = \frac{I_{\text{exp}}(0)}{I_0(0)}$ – коефіцієнт

трансмисії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при нульовому положенні детектора). В отримані криві інтенсивності розсіяння внесена колімаційна поправка на висоту приймальної щілини детектора.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту отримували на автоматичному сорбтометрі *Quantachrome Autosorb (Nova 2200e)* при температурі кипіння азоту ($t=-196^\circ\text{C}$). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 180°C впродовж 20 годин.

Результати та обговорення

Для визначення фрактальних особливостей пористих матеріалів використовують методи скануючої тунельної мікроскопії [14], атомної силової мікроскопії [15], трансмісійної електронної мікроскопії та адсорбції газів [7], малокутового розсіяння X-променів і нейтронів [16,17]. Недоліком перших двох методів в тому, що вони визначають лише шорсткість поверхні непористих матеріалів. У даній роботі ми використали два взаємодоповнюючі методи – малокутове X-хвильове розсіяння і метод низькотемпературної порометрії. Перший, завдяки високій проникній здатності X-хвильового випромінювання, дозволяє досліджувати як відкриті, так і закриті пори, тоді як другий метод надає інформацію лише про доступні для молекул азоту пори.

Таблиця 1. Параметри фрактальної структури ПВМ (дані мало кутового X-хвильового розсіяння).

Температура карбонізації, °C	$L_0, \text{Å}$	D_v	D_s	$R_g, \text{Å}$
600	100	–	–	126
700	31	2,65	2,10	124
800	30	2,60	2,55	126
900	34	2,35	2,55	127
1000	27	2,45	2,55	124
1100	48	2,00	2,60	125

Відомо [18], що криві малокутового X-хвильового розсіяння для фрактальних матеріалів при представленні у подвійних логарифмічних координатах $\ln I(s) = f(\ln(s))$ характеризуються наявністю двох і більше степеневих режимів зміни інтенсивності в залежності від величини хвильового вектора. Така ситуація виникає, якщо масово-фрактальний агрегат складається з частинок, які мають шорстку поверхню, тобто складається з поверхнево-фрактальних частинок. У даному випадку використовують метод глобальних уніфікованих експоненціально-степеневих функцій, розроблений Бьюкей-джем [16]. За допомогою даного методу проводять ефективну діагностику наносистем різного типу шляхом моделювання розсіяння багаторівневими фрактальними структурами [19]. У результаті підгонки модельних кривих до експериментальних визначають структурні параметри матеріалу, такі як тип фрактальних агрегатів (масові або поверхневі), фрактальну розмірність, розміри агрегатів і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Для опису довільної кількості взаємозв'язаних структурних рівнів використовують співвідношення

$$I(s) = \sum_{i=1}^k \left\{ G_i \exp\left(-s^2 R_{g_i}^2 / 3\right) + B_i \exp\left(-s^2 R_{g_{(i+1)}}^2 / 3\right) \times \left[\left[\operatorname{erf}\left(s R_{g_i} / \sqrt{6}\right) \right]^3 / s \right]^{n_i} \right\},$$

де G_i – коефіцієнт у співвідношенні Гінье для i -го рівня; B_i – коефіцієнт у доданку Порода для степеневі залежності логариф-

му інтенсивності від логарифму хвильового вектора, n_i – експонента, яка визначає фрактальну розмірність агрегатів i -го рівня (для поверхневих фракталів $3 < n_i < 4$ (для масових фракталів $1 < n_i < 3$), R_g – радіус обертання фрактального агрегату i -го рівня. Фрактальна розмірність масового (об'ємного) фракталу $D_v = n_i$, а фрактальна розмірність поверхневого фракталу – $D_s = 6 - n_i$.

Як видно з рис.1, де побудовані криві інтенсивності розсіяння у подвійних логарифмічних координатах $\ln I(s) = f(\ln(s))$, для зразків, отриманих при температурах карбонізації 700–1100°C інтенсивності мають подібний вигляд. Їх характерною особливістю є наявність трьох ділянок з різною залежністю інтенсивності від хвильового вектора. Можна вважати, що в інтервалі значень хвильового вектора ($s_2 - s_{\max}$) спостерігається розсіяння поверхнею мікропор і нанокластерів вуглецю. Водночас, в інтервалі $s_1 - s_2$ залежностям притаманний лінійний характер. Причому їх нахил змінюється від $n_1 = 2,65$ до $n_1 = 2,00$ при зміні температури карбонізації від 700 до 1100°C. Оскільки нахил залежностей потрапляє в інтервал $1 < n_1 < 3$, то така поведінка кривих інтенсивності вказує на формування масових (об'ємних) фрактальних агрегатів, сформованих з первинних вуглецевих нанокластерів. Їх фрактальна розмірність, як зазначалося вище, дорівнює $D_v = n_1$. Значення s_2 дозволяє оцінити розмір нанокластерів за формулою $L_0 \approx 2\pi/s_2$ (таблиця 1). Слід відзначити тенденцію до зменшення розмірності фрактальної структури зі збільшенням температури карбонізації.

Лінійний характер залежностей $I(s)$ спостерігається і у діапазоні хвильових векторів ($s_{\min} - s_1$), однак їх нахил суттєво змінюється. Як видно з рис.1, нахил змінюється в межах від $n_2 = 3,90$ ($t = 700^\circ\text{C}$) до $n_2 = 3,40$ ($t = 1100^\circ\text{C}$). Оскільки значення n_2 потрапляє у інтервал $3 < n_2 < 4$, то в даній кутовій області спостерігається розсіяння поверхнею фрактальних агрегатів. Даний результат вказує на формування поверхневих фрактальних структур, розмірність яких $D_s = 6 - n_2$. Зразки, отримані в інтервалі температур карбоніза-

ції 800–1100°C, характеризуються близькими значеннями розмірності фрактальної поверхні. У зразку, отриманому при 700°C, розмірність поверхні наближається до $D_s = 2$, що відповідає гладкій (нефрактальній) поверхні.

Для оцінки розмірів фрактальних кластерів проводили екстраполяцію кривих інтенсивності до $s=0$ за допомогою програми GNOM (рис.2). Встановлено, що радіус інерції кластерів R_g змінюється у межах 120–130Å (таблиця 1).

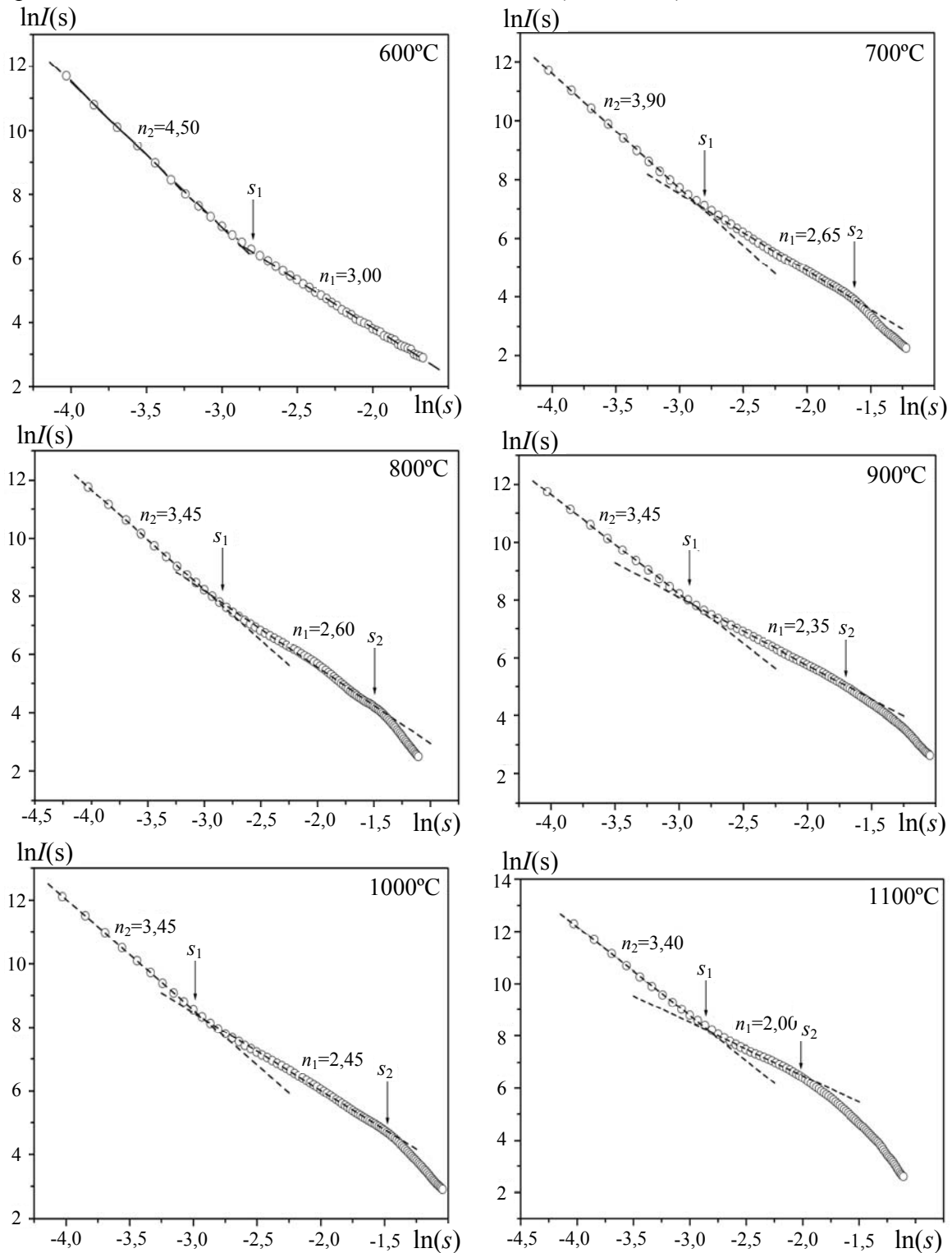


Рис. 1. Криві інтенсивності розсіяння X-хвиль, побудовані у подвійних логарифмічних координатах.

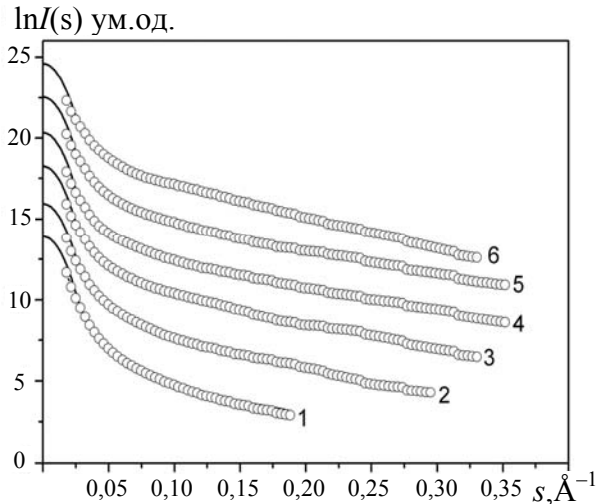


Рис. 2. Спектри малокутового розсіяння в координатах $\ln I(s)=f(s)$ ПВМ, карбонізованих при температурі 600 (1), 700 (2), маркери – експеримент, суцільна крива – розрахунок за допомогою програми *GNOM*; зміщення кривих по осі ординат +4 ум. од.).

У зразку, отриманому при 600°C, характер кривої інтенсивності суттєво відрізняється від інших матеріалів. На даній кривій спостерігаються дві ділянки хвильових векторів ($s_{\min} - s_1$) та ($s_1 - s_{\max}$), нахил яких відповідно дорівнює $n_2=4,50$ і $n_1=3,00$. Значення $n_1=3,00$ не дозволяє зробити однозначний висновок про формування того, чи іншого типу фрактальної структури. Така поведінка кривої інтенсивності можливо зумовлена полідисперсністю матеріалу (присутністю пор і частинок різних розмірів). В інтервалі ($s_{\min} - s_1$) нахил залежності збільшується до $n_2=4,50$. Оскільки значення n_2 потрапляє в інтервал $4 < n_2 < 6$, отриманий результат може свідчити про наявність дифузної (розмитої) поверхні поділу фаз. Однією із можливих причин формування дифузної поверхні може бути існування у даному матеріалі мікронеоднорідностей різного хімічного складу.

Проаналізуємо тепер, які зміни відбуваються із фрактальною структурою ПВМ під час карбонізації за даними низькотемпературної порометрії. Поверхневу фрактальну розмірність D_s ПВМ можна визначити на основі ізотерми адсорбції азоту згідно співвідношення [20]:

$$\ln\left(\frac{V}{V_{mono}}\right) = constant + A \left[\ln\left(\ln\left(\frac{p_0}{p}\right)\right) \right], \quad (1)$$

де V – об'єм адсорбованих молекул газу, V_{mono} – об'єм адсорбованих молекул газу, що покривають поверхню моношаром, A – показник степеню, що залежить від $D_s, p/p_0$ – відносний тиск. Об'єм моношарового покриття V_{mono} розраховувався на основі співвідношення ВЕТ [21].

На початковій стадії процесу адсорбції азоту доміантними є сили Ван-дер-Ваальса між твердим тілом і газом, а силами поверхневого натягу поверхні розділу рідина-газ можна знехтувати. У такому випадку зв'язок між параметрами A і D_s задається співвідношенням

$$A = \frac{D_s - 3}{3}. \quad (2)$$

Проте, на подальших етапах адсорбції сили поверхневого натягу між рідиною і газом починають переважати і зв'язок між A і D_s і вже виражається рівністю

$$A = D_s - 3. \quad (3)$$

Як випливає з (2) і (3), поверхнева фрактальна розмірність ПВМ може бути знайдена з використанням необхідного для певного випадку рівняння. Згідно [22], межа, яка визначає домінування сил Ван-дер-Ваальса, або сил поверхневого натягу, задається співвідношенням:

$$\alpha = 3(1 + A) - 2. \quad (4)$$

Якщо $\alpha < 0$, то переважають сили поверхневого натягу, якщо $\alpha \geq 0$, то переважають сили Ван-дер-Ваальса.

Представлення ізотерм адсорбції ПВМ у координатах $\ln(V/V_{mono}) = f\left\{\ln\left[\ln\left(p_0/p\right)\right]\right\}$, дає можливість за нахилом кривої визначити значення константи A , а потім, залежно від параметра α , за співвідношенням (2) або (3) оцінити поверхневу фрактальну розмірність D_s ПВМ.

Як видно з рис.3, для всіх ПВМ мовиво чітко виділити лінійний зв'язок між $\ln(V/V_{mono})$ і $\ln[\ln(p_0/p)]$, який вказує на масштабні властивості поверхні досліджуваних матеріалів. На перший погляд здається, що на даних кривих існує 2 чи 3 такі лінійні ділянки з різним нахилом за рахунок відмінностей у

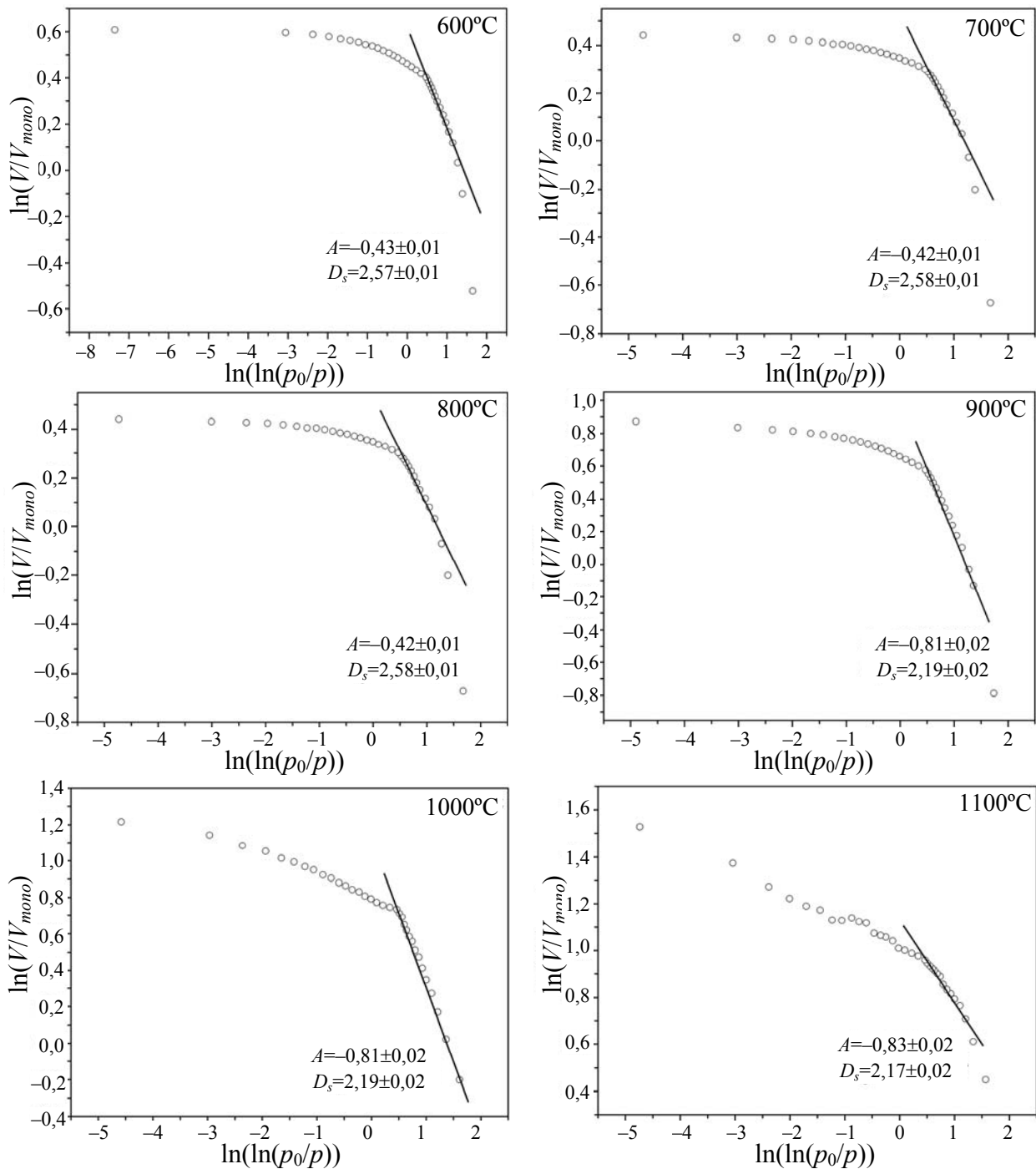


Рис. 3. Залежності $\ln(V/V_{mono}) = \ln(\ln(p_0/p))$, перебудовані на основі ізотерм адсорбції азоту ПВМ, отриманих при різних температурах карбонізації.

масштабних властивостях. Проте, чим більше сформовано адсорбційних шарів на поверхні матеріалу, тим поверхня розділу між адсорбатом і адсорбентом стає гладкішою. У цьому випадку поверхнева фрактальна розмірність вже описуватиме дану поверхню розділу, а характеризуватиме адсорбо-

вані агрегати молекул. Отже, для коректного визначення поверхневої фрактальної розмірності ПВМ у даній праці нами вибрано першу лінійну ділянку.

Як впливає з проведених розрахунків, параметр α має від'ємне значення, що надає підстави використовувати для визначення

поверхневої фрактальної розмірності співвідношення (3). Як видно з таблиця 2, збільшення температури карбонізації призводить до зменшення фрактальної розмірності поверхні до значень, близьких до 2, що вказує на формування майже гладкої поверхні. Така поведінка обумовлена, ймовірно, вигоранням поверхні вуглецевого каркасу, усадкою структури матеріалу та "злиттям" дрібних частинок у більш крупніші. Цей результат суперечить даним малокутового Х-хвильового розсіяння, згідно якого вказана розмірність при збільшенні температури зростає (таблиця 1). Слід зауважити, що під час проведення досліджень методом низькотемпературної порометрії має місце взаємодія молекул азоту тільки з доступною для них поверхнею. При цьому не враховуються закриті пори, певна кількість ультрамікропор, а також та частина поверхні матеріалу, яка не змочується азотом через наявність на його поверхні різного роду функціональних груп. На противагу цьому, для методу малокутового розсіяння Х-хвиль таких обмежень не існує і він дає інформацію про фрактальну структуру як закритих, так і відкритих пор, що існують у досліджуваних матеріалах.

Таблиця 2. Параметри фрактальної структури ПВМ (дані низькотемпературної порометрії).

Температура карбонізації, °C	A	α	D_s
600	-0,43±0,01	-0,29	2,57±0,01
700	-0,42±0,01	-0,26	2,58±0,01
800	-0,42±0,01	-0,26	2,58±0,01
900	-0,81±0,02	-1,43	2,19±0,02
1000	-0,81±0,02	-1,43	2,19±0,02
1100	-0,83±0,02	-1,49	2,17±0,02

Висновки

1. Методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини отримано ПВМ, в яких присутні як відкриті, так і закриті пори. Структура даних матеріалів утворена масовими фрактальними агрегатами, сформованими з первинних вуглецевих нанокластерів і поверхневими фрактальними агрегатами.

2. Зростання температури карбонізації призводить до зменшення розмірності масових фракталів ($D_v=2,65\div 2,00$) та збільшення

розмірності поверхневих фракталів ($D_s=2,10\div 2,60$), які формують загальну структуру пор. Поверхнева фрактальна розмірність відкритої пористої структури при цьому зменшується ($D_s=2,57\div 2,17$), що вказує на формування практично гладкої (не фрактальної) поверхні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Miller S., Reifengerger R. Improved method for fractal analysis using scanning probe microscopy // Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 1992. – **10**, No.3. – P.1203-1207.
2. Van der Putten D., Moonen J.T., Brom H.B., Brokken-Zijp J.C.M., Michels M.A.I. Evidence for superlocalization on a fractal network in conductive carbon-black polymer composites // Physical Review Letters. – 1992. – **69**, No.3. – P.494-497.
3. Sato M., Sukegawa T., Suzuki T., Kaneco K. Surface fractal dimensional change of microporous carbon fibers with partial graphitization // Chemical Physics Letters. – 1991. – **181**, No.6. – P.526-530.
4. Terzyk A.P., Gauden P.A., Rychlicki G., Wojsz R. The comparative analysis of two alternative solutions of the overall adsorption isotherm equation for microporous fractal solids // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – **152**, No.3. – P.293-313.
5. Huang Z., Kang F., Liang K., Yang J. Correlation of fractal pore-size distribution of activated carbon fiber with its adsorption for low concentration benzene vapour // Science in China (Series B). – 2002. – **45**, No.5. – P.475-480.
6. Lung C.W., Zhang S.Z. Fractal dimension of the fractured surface of materials // Physica D: Nonlinear Phenomena. – 1989. – **38**, No.1-3. – P.242-245.
7. Pyun S.I., Rhee C.K. An investigation of fractal characteristics of mesoporous carbon electrodes with various pore structures // Electrochimica Acta. – 2004. – **49**. – P.4171-4180.
8. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.
9. Остафійчук Б.К., Будзуляк І.М., Григорчак І.І., Миронюк І.Ф. Наноматеріали в пристроях генерування і накопичення електричної енергії. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ ПНУ, 2007.
10. Novak P., Goers D., Spahr M.E. Carbon materials in lithium-ion batteries / in Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (Béguin F., Frackowiak E., Eds.). – New York: CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2002. – P.263-328.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984.

12. *Тарасевич М.Р.* Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984.
13. *Smišek M., Černý S.* Active carbon. – Amsterdam: Elsevier, 1970.
14. *Almqvist N.* Fractal analysis of scanning probe microscopy images // *Surface Science*. – 1996. – **355**, No.1-3. – P.221-228.
15. *Kim C.H., Pyun S.I., Kim J.H.* An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations // *Electrochimica Acta*. – 2003. – **48**, No.23. – P.3455-3463.
16. *Beaucage G.* Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension // *Journal of Applied Crystallography*. – 1996. – **29**, No.2. – P.134-140.
17. *Hoinkis S.* Small-angle scattering of neutrons and x-rays from carbons and graphites / in *Chemistry and Physics of Carbon*. – New York: Marcel Dekker, 1997. – **25**. – P.71-241.
18. *Свергун Д.И., Фейгин Л. А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
19. *Штак А.П., Шолов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А.* Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. – Київ: Академперіодика, 2004.
20. *Pfeifer P., Liu K.Y.* Multilayer adsorption as a tool to investigate the fractal nature of porous adsorbents / in *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces* / Ed. by W. Rudziński, W.A. Steele and G. Zgrablich. – New York: Elsevier, 1997.
21. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – **60**, No.2. – P. 309-319.
22. *Ismail I.M.K., Pfeifer P.* Fractal analysis and surface roughness of nonporous carbon fibers and carbon black // *Langmuir*. – 1994. – **10**, No.5 – P.1532-1538.