

В. И. ДАНИЛОВ и А. М. ЗУБКО

О ТОНКОЙ СТРУКТУРЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 1 XII 1951)

Интерференционная картина, возникающая при рассеянии рентгеновских лучей в «аморфных» углеродах, характеризуется наличием широких максимумов, интенсивность которых быстро убывает с углом рассеяния. Обычно в рентгеноструктурных исследованиях аморфных углеродов используются выводы теории рассеяния рентгеновских лучей в малых кристаллах (трех- и двухмерных); по ширине, форме и положению максимумов оцениваются размеры и форма когерентно рассеивающих областей, вычисляются межплоскостные и межуатомные расстояния в последних.

Установлено, что области когерентного рассеяния аморфных углеродов по своей структуре имеют много общего с кристаллическим графитом; в одних случаях (ретортный графит ⁽¹⁾) оказывается возможным их отождествлять с кристалликами графита высокой дисперсности, в других когерентно рассеивающими областями являются «блоки», состоящие из графитных сеток, уложенных параллельно друг другу с произвольной взаимной ориентацией (технические сажи ⁽²⁾). При обжигах размеры когерентных областей увеличиваются, и тем больше, чем выше температура обжига.

Эти данные по тонкой структуре аморфных углеродов следует считать надежными в тех случаях, когда оказывается возможным оценить форму (симметричность), ширину и угловое положение максимумов, а следовательно, и привести в соответствие каждый из них с той или иной линией рентгенограммы графита или графитных сеток. Однако часто на кривых интенсивности отдельные максимумы занимают настолько большие угловые области, что в последние попадает по нескольку линий графита; при этом критерий асимметрии становится неопределенным, т. е. практически исчезает возможность делать заключения о сетчатой или кристаллической структуре упорядоченных областей, а вместе с этим и производить оценку их размеров. С этим приходится встречаться при исследовании строения активных углей, низкотемпературных коксов, каменных углей, т. е. веществ, к атомной структуре которых постоянно проявляется большой интерес.

На рис. 1, а и б приводим микрофотометрические кривые активного угля Т, изготовленного из тростникового сахара, характерные для сильно «аморфизированных» углеродов. (Использованные в настоящей работе рентгенограммы получены в вакуумных камерах, в монохроматическом медном излучении. При определении кривых распределения использовались только рентгенограммы, снятые в излучении, монохроматизированном отражением от кристалла.) Размеры когерентных областей, оцененные по ширине максимумов, оказываются здесь порядка

10—20 Å. Второй и третий максимумы асимметричны, но сделать отсюда заключение об их «двухмерности» не представляется возможным, так как каждый из них занимает большое угловое пространство, отвечающее нескольким линиям графита.

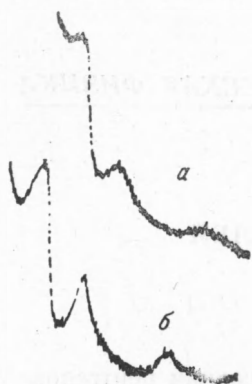


Рис. 1. Микрофотометрические кривые рентгенограмм активного угля Т (тростникового). *a* — обжиг 600°, 1 час; *b* — обжиг 1000°, 25 час.

В случае сильно аморфизированных углеродов мы встречаемся, по существу, с таким состоянием вещества, структуру которого по виду рентгенограммы вряд ли можно определить как дисперсно-кристаллическую. Подобно тому, что имеет место в рентгеноструктурных исследованиях жидкостей и стекол, здесь не представляется возможным делать однозначные заключения о деталях атомной упорядоченности только по ширине и форме интерференционных максимумов. Поэтому при изучении вопроса о тонкой структуре сильно «аморфизированных» углеродов целесообразно привлечение методов, свободных от необходимости при расфировке экспериментальных кривых интенсивности задаваться какой-либо структурной моделью изучаемого вещества.

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные о структуре активного угля, полученные при рентгеноструктурном исследовании ряда аморфных углеродов (активных углей, природных углей, низкотемпературных коксов), проводившемся при помощи метода интегрального анализа кривых интенсивности. Этот метод, как известно, позволяет получать функции радиального распределения атомов, которые могут быть использованы затем для опробования различных структурных моделей.

На рис. 2 приводим кривую атомного распределения, полученную для активного угля Т, прошедшего 25-часовой отжиг в вакууме при 1000° (микрофотограмма *b* на рис. 1). Здесь по оси абсцисс отложены расстояния R , а по оси ординат — значения $4\pi R^2 \rho(R)$, где $\rho(R)$ — плотность (в атомах на 1 Å) на расстоянии R от центра отсчетного атома. Отметим следующие особенности кривой распределения рис. 2: 1) концентрации атомов функция распределения фиксирует на расстояниях: $R_1 = 1,4 \text{ Å}$; $R_2 = 2,55 \text{ Å}$; $R_3 = 4,1 \text{ Å}$ и $R_4 = 5 \text{ Å}$; 2) площадь под первым максимумом равна примерно 3, под вторым 7 единицам; 3) после второго максимума в области $R \sim 3,2-4 \text{ Å}$ кривая $4\pi R^2 \rho(R)$ быстро поднимается, образуя затем еще несколько нерезко выраженных максимумов и минимумов.

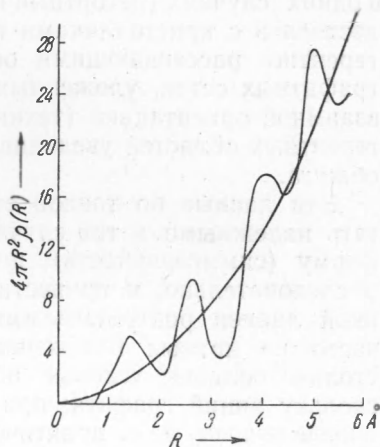


Рис. 2. Экспериментальная кривая атомного распределения для активного угля Т

Рассмотрение кривых атомного распределения для различных углеродов и изменения характера их с повышением температуры обжига позволяет сделать следующие общие выводы:

1. Для всех исследованных углеродов концентрации атомов фиксированы на одних и тех же расстояниях; эти концентрации совпадают с концентрациями атомов в графитных сетках.

2. Различным углеродам отвечает различная упорядоченность, всегда возрастающая с повышением температуры отжига и проявляю-

щаяся в уменьшении ширины максимумов на кривой распределения и усилении степени «изоляции» первого и второго максимумов от остальной части кривой.

Дальнейшие выводы о строении сильно аморфизированных углеродов можно сделать, сопоставляя экспериментальные кривые распределения с расчетными, построенными для заданных моделей. Для сетчатой модели углерода кривая распределения $4\pi R^2\rho(R)$ должна получиться в результате «суммирования» отдельных кривых, отвечающих ряду последовательных координационных сфер, заполненных атомами сетки. Если принять, что сетки укладываются параллельно друг другу, образуя блоки, то на распределение в сетке, начиная с 3,5 Å, должна наложиться монотонно возрастающая кривая распределения атомов двух ближайших сеток; после $R \sim 7$ Å в распределение войдут атомы следующих сеток и т. д.

Площади под максимумами, отвечающими отдельным координационным сферам, должны равняться средним числам соседей, расположенных на определенных расстояниях в одной графитной сетке. Для сетки больших размеров расстояниям $R_1 = 1,42$ Å; $R_2 = 2,46$ Å; $R_3 = 2,84$ Å; $R_4 = 3,75$ Å; $R_5 = 4,25$ Å и т. д. соответствуют числа соседей $n_1 = 3$; $n_2 = 6$; $n_3 = 3$; $n_4 = 6$ и т. д. Если размеры сеток малы, то внутренние и крайние атомы будут иметь разное число соседей, а среднее будет уменьшаться с уменьшением сетки. Так например, для сетки, по форме близкой к кругу с диаметром ~ 14 Å, n_1 будет мало отличаться от 3, но среднее $n = n_2 + n_3$ уже окажется равным не 9, как в большой сетке, а $\sim 7,3$. Таким же образом должна зависеть площадь под кривой, отвечающей распределению атомов в соседних сетках, от числа последних в блоке: с уменьшением размеров блоков кривая распределения должна понижаться.

На рис. 3 приведена кривая распределения, построенная для сетчатой модели углерода с размерами сеток ~ 14 Å и для блоков, состоящих в среднем из двух параллельных сеток, ориентированных произвольно относительно друг друга. При расчете функции распределения рис. 3 «ширина распределения» определялась по «ширине» первого максимума экспериментальной кривой рис. 2. Необходимо отметить, что при экспериментальном определении кривой $4\pi R^2\rho(R)$ «ширина» распределения определяется не только истинным распределением, но, конечно, и точностью измерения углового распределения интенсивности, особенно учетом интерференционных эффектов при больших θ . Кроме того, опытная ширина распределения зависит от способа численного расчета при обращении выражения для интенсивности. Заметим, что на кривой $4\pi R^2\rho(R)$, рассчитанной по снимку, полученному в молибденовом, а не в медном излучении с того же активного углерода, площади под максимумами остаются практически такими же, как на кривой рис. 2, но ширина распределения значительно уменьшается, что связано с лучшим учетом интерференционных эффектов при больших $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ при применении молибденового излучения. При сопоставлении экспериментальной кривой рис. 2 с расчетной рис. 3 обращает на

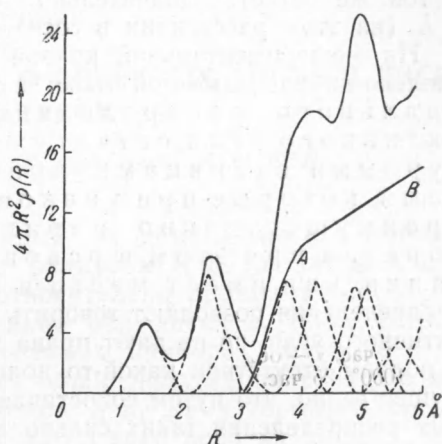


Рис. 3. Расчетная кривая распределения для сетчатой модели углерода с размерами сеток 14 Å

себя внимание близкое сходство их как по общему характеру, так и в деталях — положении и форме максимумов и величине площадей под ними.

Если бы в отдельных блоках параллельные сетки были закономерны ориентированы относительно друг друга, как это имеет место в кристаллах графита, то распределение атомов в соседних сетках представлялось бы не линией AB рис. 3, но рядом отдельных кривых с острыми максимумами, и это заметно изменило бы расчетную кривую распределения с $R \sim 3,5 \text{ \AA}$. В частности, появился бы острый максимум при $R = 3,75 \text{ \AA}$, соответственно тому, что каждый атом на этом расстоянии имеет 9 соседей в соседних сетках (кроме соседей в одной и той же сетке). Значительно увеличился бы также максимум при 5 \AA (на этом расстоянии в соседних сетках 18 атомов).

На экспериментальной кривой эти особенности не проявляются в сколько-нибудь заметной мере; поэтому анализ кривых радиального распределения позволяет принять для активного угля сетчатую модель с основными структурными единицами — правильными графитными сетками, которые при упаковке в блоки располагаются преимущественно параллельно друг другу, не приобретая при этом в основном такой взаимной ориентации, как имеет место в кристаллах графита. Кривые распределения позволяют говорить о сетчатой структуре основной массы активного угля, но не дают права делать категорические утверждения о полном отсутствии какой-то доли взаимно ориентированных сеток. Существенно, что путем сопоставления площадей под максимумами кривых распределения таких сильно аморфизированных углеродов оказывается возможным производить оценку (хотя и грубую) средних размеров графитных сеток, а по подъему кривой распределения в интервале $3-4 \text{ \AA}$ — составить представление о средних числах сеток в блоке.

Выше указывалось, что структурные изменения, происходящие при нагревании аморфных углеродов до 1000° , часто проявляются на кривых распределения в увеличении площади под вторым максимумом, а иногда и небольшим подъеме участка кривой при $R = 3-5 \text{ \AA}$. Согласно изложенному выше, и то и другое отвечает, очевидно, росту областей когерентного рассеяния.

В заключение отметим, что по характеру тонкой структуры активный углерод, исследованный в настоящей работе, должен быть отнесен к тому же классу, что и технические сажи⁽²⁾, но со значительно меньшими размерами сеток и блоков.

Поступило
28 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Hofmann u. D. Wilm, Zs. f. Elektrochem., 42, 504 (1936). ² J. Bischoff and B. E. Warren, Journ. Appl. Phys., 15, No. 6 (1942). ³ B. E. Warren, Journ. Chem. Phys., 9 (1934). ⁴ Rosalind E. Franklin, Acta Crystallographica, 4, 107 (1950).