

УДК 538.9:539.2

## СОРБЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ШУНГИТОВОМ УГЛЕРОДЕ

© 2022 г. В. Б. Пикулев<sup>а</sup>, С. В. Логинова<sup>а</sup>, Д. В. Логинов<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Петрозаводский государственный университет,  
Петрозаводск, Республика Карелия, 185910 Россия

\*e-mail: logindm@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2021 г.

После доработки 25.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

Методом Финбака–Уоррена определены количественные характеристики ближнего 18 порядка термически модифицированного шунгитового углерода. Приведены результаты спектроскопических исследований в видимой области спектра композиций “шунгитовый углерод–оптически активные наночастицы кремния и углерода”. Показано, что образцы шунгита с инкапсулированными в поры наночастицами обладают фотолюминесцентной активностью в видимой области спектра. Наблюдается устойчивая пассивация поверхности наночастиц в порах шунгитовой матрицы.

**Ключевые слова:** поверхность, шунгитовый углерод, методы рентгенографии, характеристики ближнего порядка, наночастицы, фотолюминесцентная спектроскопия.

**DOI:** 10.31857/S1028096022090151

### ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе шунгитового углерода с каждым годом находят все больше применений [1–4]. Это связано со структурными особенностями шунгитового углерода, которые претерпевают изменения при различного рода модификациях, обеспечивая уникальные свойства данного материала. Поэтому исследование структуры модифицированного шунгитового углерода актуальны, тем более что и сведения о структуре исходного шунгитового углерода неоднозначны и продолжают пополняться результатами новых исследований с использованием различных экспериментальных методов и компьютерного моделирования [1–10]. Шунгит как пористый материал может найти применение в качестве носителя для катализатора либо в качестве матрицы для длительного хранения веществ без изменения их физико-химических свойств.

В работе приведены результаты рентгенографических исследований структуры ближнего порядка, термически модифицированного шунгитового углерода, а также результаты люминесцентной спектроскопии в видимой области спектра и ИК-спектроскопии структур, состоящих из матрицы термохимически модифицированного обогащенного шунгита и оптически активных наночастиц кремния и углерода, адсорбированных в порах матрицы. Исследуемые образцы были получены из обогащенного шунгитового углерода высокоуглеродистых пород.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были исследованы порошковые образцы термически расширенного шунгитового углерода, который предварительно прошел несколько циклов обогащения. Порошок шунгитового углерода был обработан в 37%-ном водном растворе перекиси водорода с серной кислотой (5 : 1). Кислотная интеркаляция осуществлялась в два этапа. На первом этапе смесь нагревали до температуры 80°C в течение 10 мин. На втором этапе процесс протекал при комнатной температуре в течение суток. Далее порошок промывали в дистиллированной воде, остатки воды выпаривали при температуре 60°C. Затем проводили отжиг в открытом пламени при температуре ~900°C в течение 5 мин. Суммарный объем пор составил 0.205 см<sup>3</sup>/г.

Пористый кремний с минимальной пористостью ~65% был получен методом электрохимического травления монокристаллического кремния в 48%-ном растворе плавиковой кислоты и изопропанола (1 : 1) при постоянной плотности тока (60 мА/см<sup>2</sup>) в течение 15 мин. Далее слой пористого кремния механически отделяли от кремниевой пластины в среде изопропанола [11]. Кремниевые наночастицы, в свою очередь, были получены путем ультразвукового диспергирования порошка пористого кремния в изопропиловом спирте с последующей фильтрацией через полимерную матрицу с порами диаметром ~90 нм.

Во избежание окисления наночастицы кремния хранили в изопропанол.

Углеродные наночастицы получены электролизом смеси этилового спирта (80 мл), воды (5.7 мл) и NaOH (0.72 г) при фиксированном напряжении 13 В в течение 4 ч с использованием платиновых электродов [12]. Полученную таким образом суспензию разбавляли этанолом и подвергали фильтрации через полимерную мембрану с пораами диаметром ~90 нм. Далее растворитель высушивали при температуре ~35°C. Наночастицы углерода хранили в дистиллированной воде и в изопропанол.

Образцы модифицированного шунгита насыщали изопропанолом. Время погружения частиц в спирт варьировалось от 10 мин до трех недель. Сушка в естественных условиях по времени составляла от 3 мин до двух недель.

Композиты “матрица шунгита—наночастицы” были получены путем погружения частиц шунгитового углерода диаметром до 1.5 мм в суспензии кремниевых наночастиц в изопропанол и в суспензии углеродных наночастиц в изопропанол и в воде. Время нахождения шунгита в суспензиях варьировалось от 10 мин до трех месяцев. Далее следовала сушка образцов в естественных условиях при комнатной температуре.

Рентгенографию образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-6.0 (MoK $\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ) в интервале углов от 2° до 145° в геометрии на прохождение. Дальнейшую обработку экспериментальных кривых распределения интенсивности рассеяния осуществляли методом Финбака—Уоррена [13–19]. Метод Финбака—Уоррена хорошо апробирован при исследовании углеродных материалов [17–19]. Идея метода подробно рассмотрена в [13–16, 20].

Исследования методом ИК-спектроскопии были выполнены на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 в геометрии на пропускание. Фотолюминесценцию композитов изучали с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 в диапазоне длин волн 380–750 нм. Спектры фотолюминесценции образцов снимали на отдельных частицах термически модифицированного шунгитового углерода диаметром ~1.5 мм при их облучении лазерным пучком с длиной волны 325 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

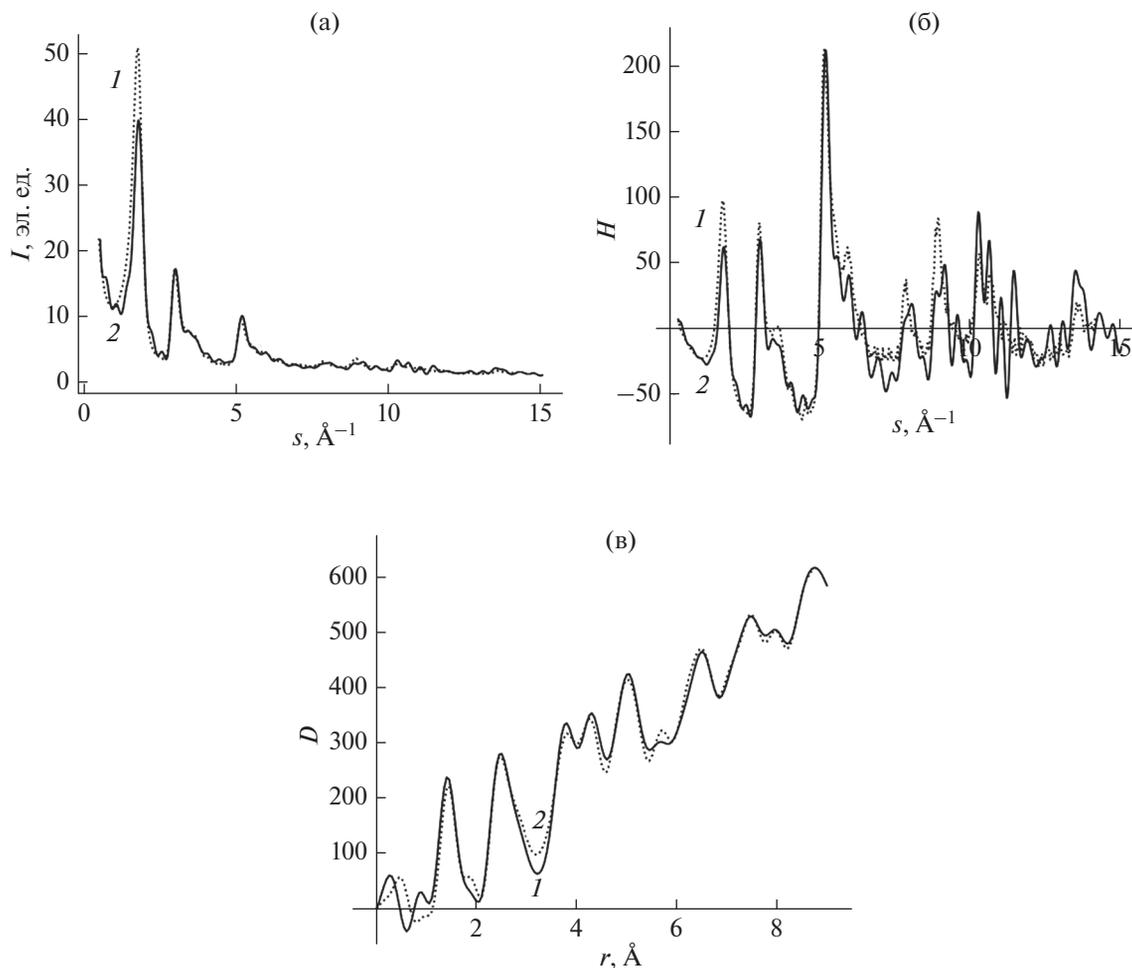
На рис. 1а приведены для сравнения кривые распределения интенсивности рассеяния  $I(s)$  образцов исходного и термически модифицированного шунгитового углерода. Кривые подобны. На дифрактограмме исходного шунгитового углерода наиболее интенсивный первый максимум при  $s = 1.78 \text{ \AA}^{-1}$  соответствует пику 002 гексагонального графита [20]. Наличие интенсивного первого максимума на экспериментальных кривых  $I(s)$  позволяет говорить о том, что структура

областей ближнего порядка образована стопками графеновых слоев. Межслоевое расстояние, которое было рассчитано из положения этого максимума, составило 3.51 Å. Размеры областей когерентного рассеяния вдоль кристаллографической оси  $c$ , рассчитанные из анализа профиля этой линии, составили порядка 17.6 Å, что соответствует пяти–шести графеновым слоям в стопке. В результате модификации первый пик смещается в сторону больших значений  $s$  на  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$ . Уменьшение интенсивности и асимметрия пика при модификации могут свидетельствовать о расщеплении и искажении стопок.

Наиболее контрастными и информативными при анализе структуры углеродных материалов [19] являются кривые  $s$ -взвешенных интерференционных функций  $H(s)$  (рис. 1б). Самый интенсивный максимум на кривых, расположенный в области  $5\text{--}6 \text{ \AA}^{-1}$ , в результате модификации смещается в сторону больших значений  $s$ . Результаты моделирования структуры ближнего порядка различных углеродных материалов [19] позволяют говорить о том, что подобные изменения положения пика связаны с поворотами слоев и смещением в их плоскости. Следовательно, в результате интеркаляции шунгитового углерода происходят смещения и развороты слоев, что подтверждается также результатами компьютерного моделирования [20].

Для сравнения кривые распределения парных функций  $D(r)$  исходного и модифицированного шунгитового углерода представлены на рис. 1в. Кривые подобны. При  $r = 1.83 \text{ \AA}$  на кривой модифицированного образца присутствует слабый пик, который не выражен на кривые распределения парных функций исходного шунгитового углерода.

Результаты расчета количественных характеристик ближнего порядка для порошковых образцов шунгитового углерода до и после отжига в сравнении с теоретическими расчетами для гексагонального графита представлены в табл. 1. Анализ значений, представленных в таблице, показывает, что первое координационное число для исходного шунгитового углерода занижено на 0.6 по сравнению с рассчитанным значением для графита. В результате модификации первое координационное число еще понижается на 0.3 и на порядок уменьшается размытие первой координационной сферы. Размытие (или дисперсия межатомных расстояний относительно среднего значения радиуса координационной сферы) обусловлено статическими и тепловыми смещениями атомов и определяется как полуширина пика — гауссиана. Появление после термической обработки сферы с радиусом 1.83 Å подтверждает предположение о том, что в результате искажения слоев часть атомов уходит в межслоевое пространство. Как показали результаты построения пространственных моделей областей ближнего



**Рис. 1.** Зависимости интенсивности рассеяния  $I(s)$  (а),  $s$ -взвешенных интерференционных функций  $H(s)$  (б) и распределения парных функций  $D(r)$  (в) образцов шунгитового углерода до (1) и после (2) термической модификации.

упорядочения [20], до 3% атомных позиций оказывается вакантной.

Радиус второй координационной сферы в образцах исходного и модифицированного шунгитового углерода совпадает с данными для графита, а координационное число занижено, причем в модифицированном образце это занижение наиболее существенно – на 0.9 по сравнению с графитом. Модификация исходного шунгитового углерода приводит к увеличению числа атомов на третьей сфере (на 1.8 по сравнению с исходным образцом) при сохранении значения радиуса сферы (2.87  $\text{\AA}$ ). Число атомов на четвертой сфере при термической обработке не изменяется. Начиная с пятой координационной сферы наблюдается перераспределение атомов по сферам. При этом радиус пятой сферы завышен, а седьмой и восьмой занижен по сравнению с соответствующими численными значениями для графита.

Особенностью полученных образцов шунгитового углерода является то, что координационное число для четвертой координационной сфе-

ры в два раза выше, а для пятой сферы – существенно ниже координационного числа для этих сфер в структуре графита. Это также свидетельствует в пользу того, что графеновые слои искажены и часть атомов, покинув свои регулярные положения, переместилась в межслоевое пространство.

ИК-спектры поглощения, термически модифицированного шунгитового углерода до и после насыщения изопропанолом, представлены на рис. 2. Насыщение шунгита в течение двух недель с последующей минимальной по времени сушкой (3 мин) приводит к увеличению интенсивности поглощения в областях волновых чисел 3800–3000 и 2000–500  $\text{см}^{-1}$ . Длительная естественная сушка (две недели) не приводит к полному выходу адсорбата из порового пространства матрицы.

На рис. 3 приведены для сравнения ИК-спектры образцов композитов, полученных путем погружения частиц шунгита в суспензии кремниевых и углеродных частиц в изопропанол. Как следует из анализа спектров, сушка при комнат-

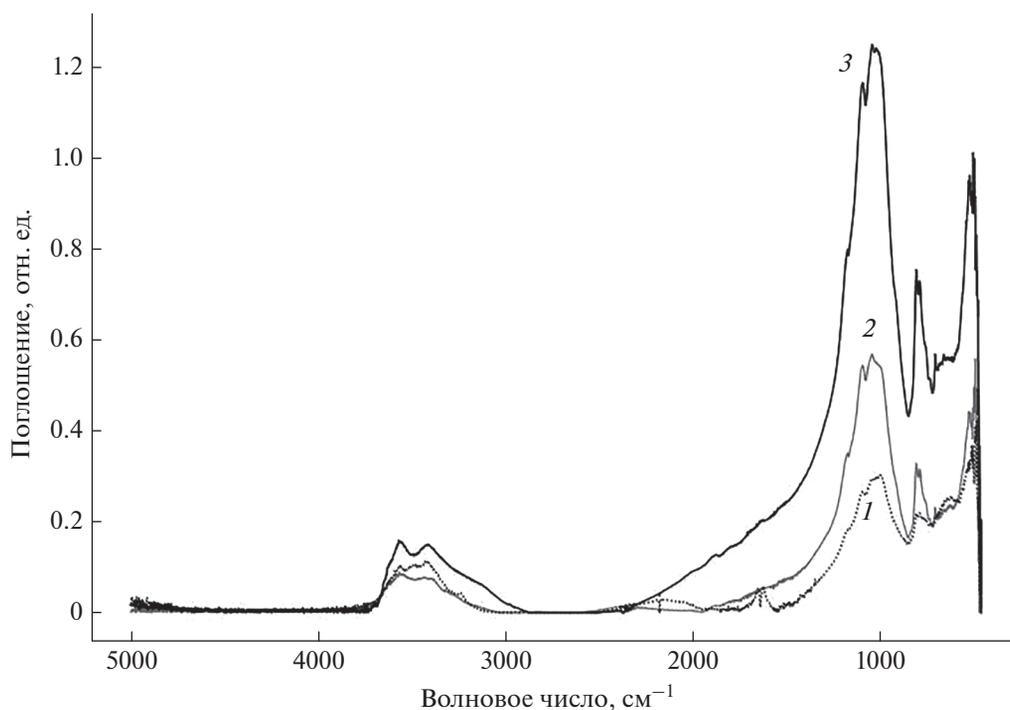
**Таблица 1.** Радиусы  $r_i$ , размытие  $\sigma_i$ , координационных сфер и координационные числа  $N_i$  для образцов исходного и модифицированного шунгитового углерода в сравнении с соответствующими значениями для гексагонального графита

№ сферы	Графит		Шунгитовый углерод					
			исходный			модифицированный		
	$r_i, \text{Å}$	$N_i$	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	$N_i$	$r_i, \text{Å}$	$\sigma_i, \text{Å}$	$N_i$
1	1.42	3	1.43	0.09	$2.4 \pm 0.1$	1.43	0.01	$2.1 \pm 0.1$
2	2.46	6	2.46	0.11	$5.9 \pm 0.2$	1.83	0.01	$0.8 \pm 0.1$
3	2.84	3	2.86	0.10	$2.9 \pm 0.1$	2.45	0.13	$5.1 \pm 0.1$
4	3.35	1	3.31	0.02	$2.0 \pm 0.1$	2.87	0.21	$4.7 \pm 0.2$
5	3.68	15	3.69	0.10	$8.3 \pm 0.2$	3.33	0.01	$2.0 \pm 0.1$
6	4.27	21	4.28	0.20	$18.0 \pm 0.4$	3.74	0.20	$10.2 \pm 0.3$
7	5.01	30	5.00	0.22	$22.0 \pm 0.6$	4.25	0.26	$15.3 \pm 0.3$
8	5.41	6	5.38	0.25	$11.0 \pm 0.5$	4.95	0.32	$24.0 \pm 0.5$
9	5.67	3	5.71	0.12	$4.1 \pm 0.5$	5.37	0.27	$9.6 \pm 0.3$
10	6.08	30	6.10	0.32	$21.0 \pm 0.6$	5.68	0.08	$7.0 \pm 0.4$
11	6.57	29	6.45	0.22	$28.0 \pm 0.7$	6.11	0.34	$25.7 \pm 0.8$
12	7.06	33	7.08	0.20	$24.0 \pm 0.8$	6.56	0.27	$27.2 \pm 0.5$
			$\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ Å}; \Delta \sigma_i = 0.02 \text{ Å}$					

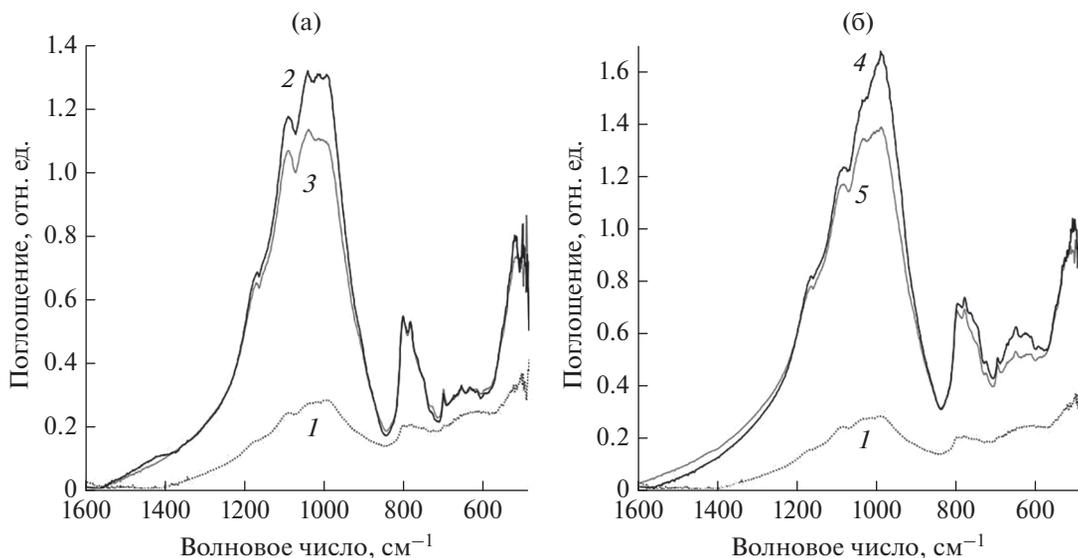
ной температуре вплоть до 90 суток не приводит к потере адсорбата, а эффективность удержания изопропилового спирта в поровом пространстве шунгита не зависит от типа использованных в работе наночастиц. Аналогичный характер изменения ИК-спектров наблюдается и при погружении

частиц шунгита в водно-спиртовые растворы углеродных наночастиц.

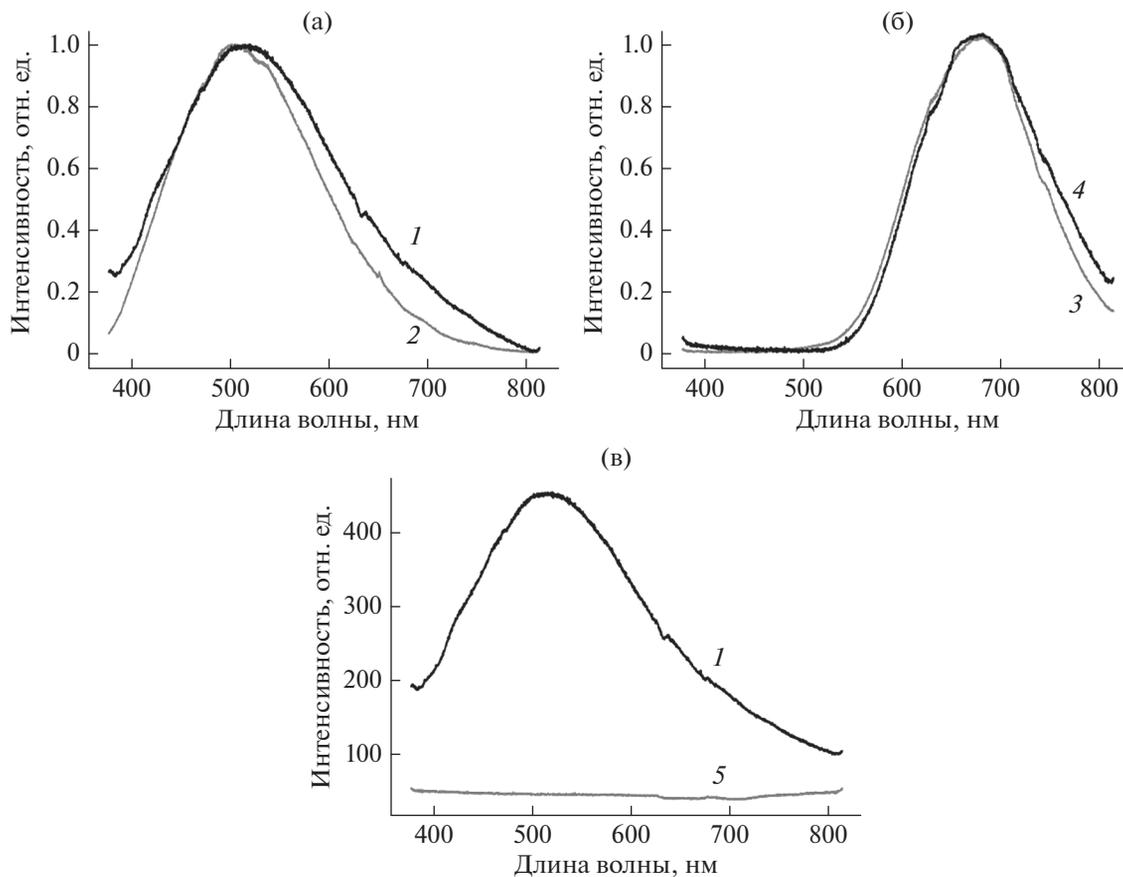
Спектры фотолюминесценции исследуемых образцов, нормированные на максимум, представлены на рис. 4. Как следует из рис. 4а, 4б, композиты обладают люминесцентной активно-



**Рис. 2.** Спектры ИК-поглощения термически модифицированного шунгитового углерода: исходного (1); после насыщения изопропанолом в течение трех суток и сушки в течение двух недель (2); после насыщения изопропанолом в течение двух недель и сушки в течение 3 мин (3).



**Рис. 3.** Спектры ИК-поглощения термически модифицированного шунгитового углерода: а – исходного (1), после насыщения суспензией наночастиц углерода в изопропанол (2), последующей сушки композита с наночастицами углерода в течение 90 сут (3); б – исходного (1), после насыщения суспензией наночастиц кремния в изопропанол (4), последующей сушки композита с наночастиц кремния в течение 90 сут (5).



**Рис. 4.** Спектры фотолюминесценции: а – углеродных наночастиц, высаженных на кремниевую пластину (1), композита “шунгит–наночастицы углерода” (2); б – кремниевых наночастиц (3), композита “шунгит–наночастицы кремния” (4); в – композита “шунгит–наночастицы углерода” до (1) и после (5) термического воздействия. На рисунках (а) и (б) спектры нормированы на максимум.

стью в видимой области спектра, а пики по ширине и положению максимума сходны с соответствующими пиками в спектрах углеродных и кремниевых наночастиц, высаженных на кремниевые пластины. Фотолюминесцентная активность шунгитовой матрицы не обнаружена. Люминесцентная активность образцов шунгита с импрегнированными в поры наночастицами кремния и углерода сохраняет люминесцентную активность вплоть до 90 сут. Таким образом, формируется устойчивая пассивация поверхности наночастиц в порах шунгитовой матрицы и отсутствуют изменения в распределении ансамбля наночастиц по размерам. Термическое воздействие при температуре 330°C на воздухе в течение 20 мин приводит к тушению люминесцентного сигнала (рис. 4в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенографии определены количественные характеристики ближнего порядка порошкового интеркалированного шунгитового углерода, которые подтверждают, что при термической модификации происходит изменение структуры областей ближнего порядка, наблюдается расщепление стопок графеновых слоев. Толщина стопок не превышает 18 Å, что следует из оценки размеров областей когерентного рассеяния по данным рентгеновской дифракции. В процессе модификации часть позиций атомов углерода становится вакантной. Возможно длительное удержание изопропанола и его инкапсуляция с помощью наночастиц кремния и углерода в мезопористом пространстве шунгитовой матрицы. Неизменность состояния поверхности наночастиц кремния и углерода в поровом пространстве, отсутствие их химического взаимодействия с матрицей, отсутствие фотолюминесценции шунгитовой матрицы позволяет использовать данный способ для оценки количества внедренных наночастиц (пропорциональное объему порового пространства шунгита) по интенсивности спектров фотолюминесценции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полунина И.А., Гончарова И.С., Высоцкий В.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. С. 234.
2. Голубев Е.А. // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 16.
3. Мусина У.Ш., Самонин В.В. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2013. № 19(45). С. 39.
4. 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>
5. Sheka E.F., Rozhkova N.N. // Int. J. Smart Nano Mater. 2014. V. 5. P. 1.
6. Резников В.А., Полеховский Ю.С. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 15. С. 94.
7. Mosin O.V., Ignatov I. // Int. J. Adv. Sci. Tech. Res. 2013. V. 3. № 11–12. P. 9.
8. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г. и др. // Журн. радиоэлектроники. 2019. № 4. С. 1684.
9. Diyuk V.E., Ishchenko O.V., Loginova O.B. et al. // J. Superhard Mater. 2019. № 2. P. 13.
10. Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Kazankapova M.K. et al. // Eurasian Chem.-Technol. J. 2013. V. 15. P. 241.
11. Pikulev V., Loginova S., Gurtov V. // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. № 1. P. 1.
12. Deng J., Lu Q., Mi N et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 4993.
13. Warren B.E. X-Ray Diffraction. N.Y.: Dover Publications INC., 1969. 563 p.
14. Finbak C., Borgen O. // Acta Chem. Scand. 1954. V. 8. № 5. P. 829.
15. Aleshina L.A., Malinenko V.P., Phouphanov A.D. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 87. P. 350.
16. Aleshina L.A., Loginova S.V. // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 4. P. 531.
17. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. 2010. № 12. С. 37.
18. Pikulev V.B., Loginov D.V., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2017. V. 11. № 4. P. 872.
19. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д. и др. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 16.
20. Loginov D.V., Pikulev V.B., Loginova S.V. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 337.

## Sorption of Carbon and Silicon Nanoparticles on Shungite Carbon

V. B. Pikulev<sup>1</sup>, S. V. Loginova<sup>1</sup>, D. V. Loginov<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Republic of Karelia, 185910 Russia

\*e-mail: logindm@mail.ru

The Finback–Warren method was used to determine the quantitative characteristics of the short-range order of thermally modified shungite carbon. The results of spectroscopic studies in the visible region of the spectrum of compositions “shungite carbon—optically active silicon or carbon nanoparticles” are presented. It is shown that shungite samples with nanoparticles encapsulated in pores have photoluminescence activity in the visible region of the spectrum. Stable passivation of the surface of nanoparticles in the shungite matrix pores is observed.

**Keywords:** surface, shungite carbon, X-ray diffraction methods, short-range order characteristics, nanoparticles, photoluminescence spectroscopy.