

І.Ф. Миронюк¹, В.І. Мандзюк¹, В.М. Сачко¹, Ю.О. Кулик²

Морфологія та струмопровідні властивості композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$

¹ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, mandzyuk_vova@ukr.net

²Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 7, Львів, 79005, Україна

У роботі з використанням методів X-променевої дифрактометрії, малокутового розсіяння X-променів, адсорбції / десорбції азоту та імпедансної спектроскопії досліджено структуру, морфологію та електропровідні властивості композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$. Встановлено, що композит $\text{SiO}_2 - \text{C}$, одержаний термолітичним розкладом D-лактози, попередньо хемосорбованої на поверхні наночастинок пірогенного кремнезему, має відкриту пористу структуру, в якій домінують мезопори розміром 6-12 нм. При масовому співвідношенні $\text{SiO}_2/\text{C} = 5/1$ нанокристаліти вуглецевої фази у вигляді пластівчастих листків розміром $0,4 \times 0,4 \times 5,0 \text{ нм}^3$ контактують із усією поверхнею кремнезему і забезпечують композиційному матеріалу електропровідність $49 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Ключові слова: композитний матеріал $\text{SiO}_2 - \text{C}$, турбостратна структура, питома поверхня, розподіл пор за розмірами, питома електропровідність.

Стаття постуила до редакції 08.05.2015; прийнята до друку 15.09.2014.

Вступ

Сучасні вимоги до електрохімічних джерел електричної енергії не завжди задовольняються наявною базою електродних матеріалів через їх не достатньо високу енергетичну ємність, дороговизну і негативний вплив на навколишнє середовище. Одним із перспективних напрямків пошуку дешевих та екологічно безпечних електродних матеріалів з високою енергетичною спроможністю є створення композиційних матеріалів на основі наночастинок аморфних або кристалічних фаз [1, 2]. Специфічний морфологічний стан матеріалів зумовлює їх нові фізико-хімічні властивості [3]. До класу таких сполук, насамперед, належать вуглецеві матеріали [4, 5], мікро- і нанорозмірні частинки кремнію [6-8], оксиди металів [9-11] та ін. В останні роки автори даної роботи ведуть дослідження щодо створення ефективних катодних матеріалів на основі дисперсних та нанодисперсних форм діоксиду кремнію SiO_2 [12-16]. Однак низька електронна провідність таких матеріалів, навіть при додаванні струмопровідних добавок, обмежує перебіг струмоутворюючих реакцій, в результаті чого питомі енергетичні параметри джерел струму є невисокими. Для подолання вказаних недоліків винайдений оригінальний спосіб щодо формування структури композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$. Вуглецевий

компонент у вигляді пластівчастих графенових листків ($0,5 \times 3,0 \text{ нм}$) нашарували на поверхню наночастинок кремнезему. Нашарування вуглецевих нанокристалітів здійснювали термолітичним розкладом молекул D-лактози, попередньо хемосорбованих на поверхні оксидного матеріалу [17, 18]. За даними гальваностатичних досліджень питома розрядна ємність даного катодного матеріалу при густині струму 40 мкА/см^2 є достатньо високою і становить $3272 \text{ мА} \cdot \text{год/г}$. Проте, не з'ясованою залишилася його морфологічна будова. Саме на дослідженні морфологічних характеристик матеріалу, а також на вивченні його струмопровідних властивостей зосереджена увага в даній роботі.

I. Одержання композиційного матеріалу та методи його дослідження

Для одержання композиту $\text{SiO}_2 - \text{C}$ використовували пірогенний кремнезем марки ПК-300 (ТУ У 24.1-055-40-209-003:2010). Розмір первинних частинок в ньому становив $\sim 9 \text{ нм}$. Вуглецеву компоненту у композиційному матеріалі отримували термолітичним розкладом D-лактози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-2293-77). Спочатку D-лактозу розчиняли в дистильованій воді, а після цього в приготовлений

розчин замішували аеродисперсний кремнезем. Масове співвідношення між водою та кремнеземом у суспензії становило 5,7:1. Для руйнування агрегованих частинок кремнезему суспензію з розчиною D-лактозою опромінювали впродовж 15-20 хвилин ультразвуком із частотою $20 \div 24$ кГц і густиною звукової енергії 50 Вт/дм^3 .

Після видалення води шляхом упарювання отриману суміш D-лактози і кремнезему прожарювали за температури карамелізації дисахариду (220°C) впродовж 0,5 год. Цим досягалося хімічне прищеплення молекул D-лактози до гідроксильних груп поверхні кремнезему. Утворення кремнезем-вуглецевого матеріалу здійснювалось за температури 350°C . Відносний вихід вуглецю в результаті термолітичного розкладу D-лактози становив 40 %. Для збільшення об'єму пор і структурного впорядкування вуглецевої складової композиційний матеріал прожарювали в герметичному керамічному контейнері за температури 900°C впродовж 0,5 год. Масове співвідношення фаз кремнезем : вуглець у композиційному матеріалі становило 5 : 1. Керамічні контейнери у вигляді стаканів із кришками виготовлялися гончарним методом із білої алюмосилікатної глини (м. Слов'янськ, Україна). Герметичність між кришкою і циліндричним контейнером досягалася набивкою азбестової нитки в проміжок між внутрішньою поверхнею бортика кришки і зовнішньою кільцевою смужкою стінки контейнера.

Дифрактограму композиційного матеріалу записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в Cu K α -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Спектр малокутового розсіяння X-променів досліджували зразком теж записували на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-K α -випромінюванні, монохроматизованому від площини (200) монокристалу LiF. Для обмеження паразитного розсіяння від монокристала-монохроматора та вхідних щілин, а також зменшення інтенсивності фонового розсіяння, використовували коліматори для первинного та розсіяного променів. Система коліматорів дозволяла проводити вимірювання спектру малокутового розсіяння, починаючи з $s = 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ ($s = \frac{4p}{\lambda} \sin \theta$ – хвильовий вектор, θ – кут розсіювання). Перед детектором встановлювали щілину 0,1 мм, яка забезпечувала йому просторове розділення $\Delta(2\theta)_d = 0,02^\circ$. Реєстрація розсіяного випромінювання здійснювалась в режимі сканування з кроком $0,05^\circ$ і часом експозиції 125 с. В області найменших кутів на розсіяне випромінювання накладається первинний пучок, послаблений поглинанням в зразку. Для виключення впливу первинного пучка на інтенсивність розсіяного випромінювання використовували наступне співвідношення:

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

де $I^*(2\theta)$ – істинна інтенсивність розсіяння, $I_{\text{exp}}(2\theta)$ – експериментальна інтенсивність розсіяння, $I_0(2\theta)$ –

кутовий розподіл інтенсивності первинного пучка, $T = I_{\text{exp}}(0)/I_0(0)$ – коефіцієнт трансмісії (частка інтенсивності первинного пучка, що проходить через зразок при $2q = 0$).

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваного матеріалу (питомої поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор та розподілу пор за розмірами) проводили методом адсорбції / десорбції азоту (низькотемпературної порометрії) за температури кипіння азоту ($T = 77 \text{ K}$) на автоматичному сорбометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 180°C впродовж 24 годин.

При дослідженні струмопровідних характеристик композиційного матеріалу використовували конденсаторну систему, яка складається із двох мідних електродів, між якими розміщували досліджуваний зразок. Імпедансну залежність $Z'' = f(Z')$, де Z' та Z'' – дійсна та уявна частини комплексного опору системи ($Z = Z' - jZ''$, j – уявна одиниця), записували на амплітудно-частотному аналізаторі Autolab/FRA-2 (Голландія) у діапазоні частот $10^{-2} - 10^5$ Гц. Амплітуда синусоїдальної напруги становила 10 мВ.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Пірогенний кремнезем є аморфним матеріалом, тому його частинки при взаємодії з монохроматичним X-променем залучаються тільки до дифузного розсіювання, яке реєструється на дифрактограмі композиційного матеріалу в інтервалі 2θ від 0 до 15° (рис. 1).

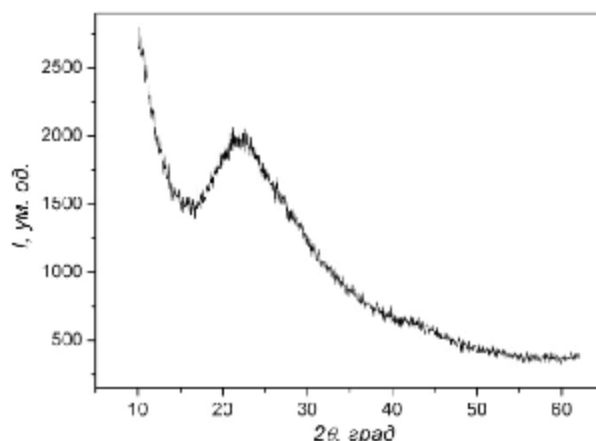


Рис. 1. X-променева дифрактограма композиційного матеріалу SiO $_2$ – C.

Інтенсивний рефлекс із максимумом при $2\theta = 22,5^\circ$ та слабкий – при $2\theta = 43,0^\circ$ належать вуглецевій фазі. Розмитий вигляд рефлексів указує на малий розмір областей когерентного розсіювання та їх орієнтаційний безпорядок. Якщо ототожнювати атомну будову нанокристалітів із будовою

гексагонального графіту (просторова група симетрії $R\bar{6}_3/mmc$), то зазначеним рефлексам можна приписати кристалографічні індекси (200) і (100). Розраховані за цими індексами міжплощинні відстані вуглецевої фази відповідно рівні 0,42 і 0,19 нм. Відстані між площинами з цими індексами в гексагональному графіті – 0,338 і 0,202 нм. Результати досліджень засвідчують, що нанокристаліти вуглецевої фази володіють турбостратною структурою. У них графенові листки дещо зміщені і розвернуті один відносно одного по осі, перпендикулярній площинам.

Метод малокутового розсіювання Х-променів є цінним для з'ясування морфологічного стану композиційного матеріалу. На графічній залежності інтенсивності розсіювання від хвильового вектора $I = f(s)$ спостерігається монотонний спад інтенсивності розсіювання у всьому кутовому інтервалі (рис. 2). При значеннях $s > 0,045 \text{ \AA}^{-1}$ можна виявити лінійну ділянку з кутовим коефіцієнтом нахилу $n = 4,70$, яка не відповідає закономірності Порода (асимптота $I(s) \sim s^{-4}$ при $s \rightarrow \infty$). Коли параметр n набуває значень $4 < n < 6$, даний результат вказує на дифузний (розмитий) стан мікрооб'ємів пористого матеріалу.

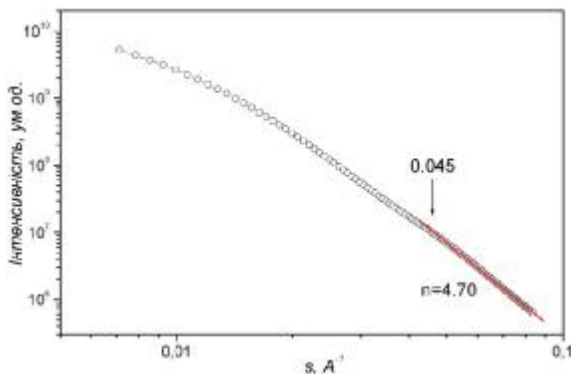


Рис. 2. Залежність $I = f(s)$ для композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$.

Аналіз функції розподілу пор (рис. 3), розрахованої в наближенні полідисперсних сфер, вказує на мезопористу структуру зразка.

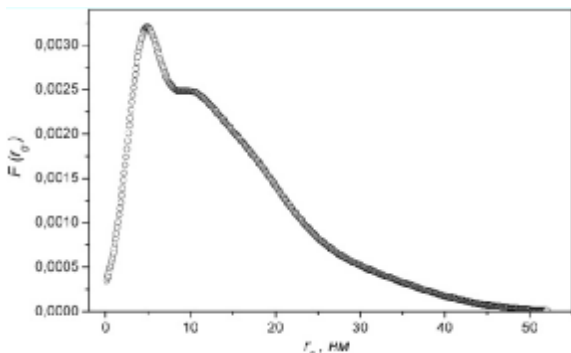


Рис. 3. Функція розподілу пор за розмірами.

Для визначення питомої площі поверхні пористої структури використовували співвідношення:

$$S_n = \frac{4w(1-w)}{r_m R_p},$$

де w – об'ємна частка пор, ρ_m – реальна густина матеріалу, R_p – радіус Порода, який визначається з рівняння:

$$R_p = \frac{4Q}{p K_p}$$

і його величина є ефективним радіусом пор.

В останньому виразі параметр Q являє собою інтегральний інваріант Порода, а K_p – константу Порода. Для визначення останньої використано співвідношення:

$$\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} [s^4 I(s) - K_p] ds = 0,$$

де (s_{\min}, s_{\max}) – діапазон значень хвильового вектора.

Інтегральний інваріант Порода обчислювали за формулою:

$$Q = \int_0^{s_{\min}} I(0) s^2 \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 R_g^2\right) ds + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s^2 I(s) ds + \frac{K_p}{s_{\max}}.$$

Відомо, що між поруватістю w та густиною зразка ρ_m існує взаємозв'язок у вигляді:

$$w = 1 - \frac{r_m}{r_x},$$

де ρ_x – структурна густина матеріалу.

Результати розрахунків параметрів пористої структури композиційного матеріалу за даними малокутового розсіювання Х-променів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри пористої структури композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$

w	ρ_m , г/см ³	ρ_x , г/см ³	r_g , нм	R_g^{**} , нм	R_p , нм	S_n , м ² /г
0,85	0,36	2,30	4,3	24,0	9,2	159

* мінімальний та ** максимальний радіус інерції пор.

Результати, одержані зазначеним методом, підтверджуються також результатами низькотемпературної порометрії. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту (рис. 4) за класифікацією ІУРАС можна віднести до типу II [19]. Цей тип ізотерм є характерним для порошкових та зернистих адсорбентів. Наявність гістерезису на ізотермах адсорбції / десорбції засвідчує присутність в матеріалі мезо- та макропор. Форма петлі є близькою до типу НЗ за класифікацією ІУРАС, що вказує на домінування у досліджуваному матеріалі пор щілопоподібної форми.

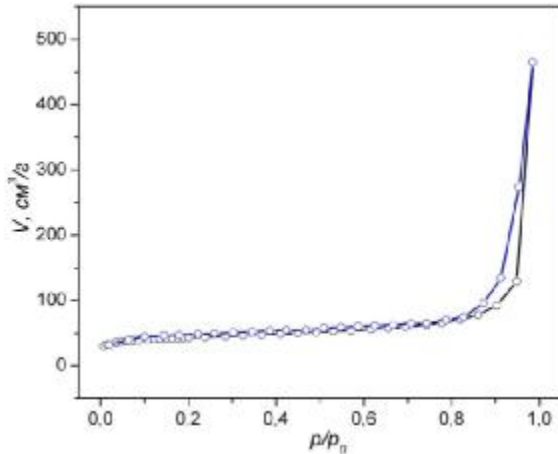


Рис. 4. Ізотерми адсорбції / десорбції азоту композиційним матеріалом SiO₂-C.

Кількісний аналіз ізотерм адсорбції / десорбції BET- [20] і t- [21] методами дав можливість розрахувати параметри пористої структури композиційного матеріалу: питому поверхню (S_n), поверхню мікропор ($S_{мікро}$), зовнішню поверхню пор ($S_{зовн}$), загальний об'єм пор (V), об'єм мікропор ($V_{мікро}$), зовнішній об'єм ($V_{зовн}$) (табл. 2). Під зовнішньою поверхнею (об'ємом) пор слід розуміти сумарну поверхню (об'єм) мезо- і макропор.

Таблиця 2

Параметри пористої структури композиційного матеріалу SiO₂ – C

S_n , м ² /г	$S_{мікро}$, м ² /г	$S_{зовн}$, м ² /г	V , см ³ /г	$V_{мікро}$, см ³ /г	$V_{зовн}$, см ³ /г
157	92	65	0,720	0,038	0,682

Аналіз отриманих даних свідчить про домінування у даному матеріалі мезо- і макропор, частка яких становить 95 %. Незважаючи на малу кількість мікропор, їх поверхня є достатньо розвиненою (92 м²/г) і складає приблизно 60 % всієї питомої поверхні матеріалу. Порівняння даних малокутового розсіяння і низькотемпературної порометрії свідчить про відсутність у композиті замкнутої пористості (питома поверхня рівна 159 і 157 м²/г відповідно), що вказує на можливість його практичного використання як електродного матеріалу джерел струму.

Розрахунок розподілу пор за розмірами методом NLDFT (nonlocaldensityfunctionaltheory) [22] в наближенні щілоподібних пор (рис. 5), як і розподіл пор за розмірами згідно моделі полідисперсних сфер (метод малокутового розсіяння) (рис. 3), підтверджує домінування у композиційному матеріалі мезопор розміром 6-12 нм. Мезопори в матеріалі співрозмірні з розмірами первинних частинок кремнезему.

Щоб з'ясувати, яким чином морфологічний стан композиційного матеріалу впливає на струмопровідність отриманого композиту, нами були проведені дослідження з використанням методу імпедансної спектроскопії. За даними діаграми Найквіста (рис. 6), у високочастотній ділянці спектру

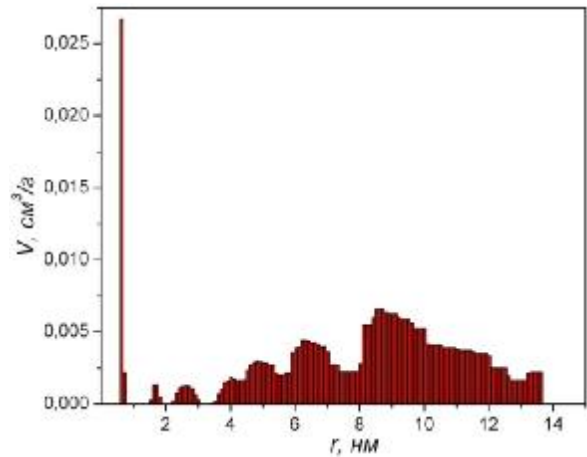


Рис. 5. Розподіл пор за розмірами композиційного матеріалу, розрахований згідно NLDFT-методу.

спостерігається індуктивна складова, поява якої обумовлена формуванням, в процесі високотемпературного прожарювання матеріалу, струмопровідної вуглецевої фази, яка при високих частотах є аналогом індуктивності. При зменшенні частоти значення уявного опору зменшується, а потім залишається незмінним; змін зазнає тільки дійсна складова опору.

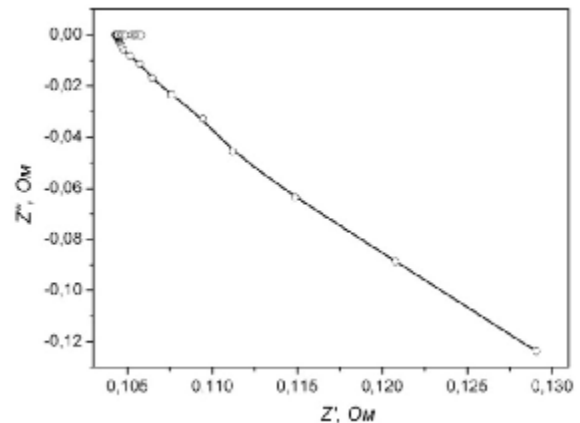


Рис. 6. Діаграма Найквіста композиційного матеріалу SiO₂ – C.

Із врахуванням геометричних параметрів досліджуваного зразка та значень дійсного Z' і уявного Z'' опорів розраховувались питомі значення опорів, електропровідності та частотні залежності електричних параметрів згідно рівнянь

$$r^* = r' - jr''$$

де $r' = Z'A/d$ і $r'' = Z''A/d$, A і d – площа поверхні електроду і товщина зразка відповідно. Комплексна питома провідність визначалася із співвідношень $s^* = 1/r^* = s' + js''$, де $s' = r'/M$, $s'' = r''/M$,

$M = |Z^*|^2 (A/d)^2$, а повна провідність за формулою

$$s^* = \sqrt{(s')^2 + (s'')^2} \quad [23].$$

Оскільки значення дійсної частини електричної провідності при частотах, менших 10³ Гц, приблизно

на 2-3 порядки є більшими за значення уявної, то вкладом останньої у повну провідність композиційного матеріалу можна знехтувати. При цьому частотна поведінка повного опору також визначатиметься, в основному, частотною залежністю дійсної частини електропровідності. Подання частотних залежностей електричної провідності в напівлогарифмічних координатах дає можливість визначити значення питомої електропровідності композиційного матеріалу шляхом екстраполяції експериментальної кривої до її перетину з віссю σ^* (при $f \rightarrow 0$ маємо вихід на постійний струм) (рис. 7). Проведені вказаним способом розрахунки виявили, що питома провідність композиту становить $49 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, що суттєво перевищує питому провідність пірогенного кремнезему ($0,14 \text{ мкОм}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$).

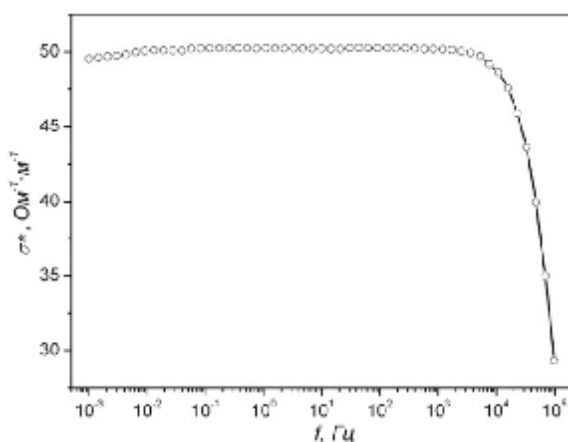


Рис. 8. Частотна залежність повної провідності композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$.

Висновки

1. Результати дослідження атомної будови композиційного матеріалу $\text{SiO}_2 - \text{C}$ методом X-променевої дифрактометрії дозволили з'ясувати, що нанокристаліти вуглецевої фази мають турбостратну структуру.

2. Розрахунок розподілу пор за розмірами, згідно моделі полідисперсних сфер (метод малокутового розсіяння) та методом NLDFT в наближенні щілиноподібних пор (низькотемпературна порометрія), свідчить про домінування в композиційному матеріалі мезопор розміром 6-12 нм.

3. При масовому співвідношенні $\text{SiO}_2 : \text{C} = 5 : 1$ нанокристаліти вуглецевої фази у вигляді пластівчастих листків розміром $0,4 \times 0,4 \times 5,0 \text{ нм}^3$ контактують із усією поверхнею наночастинок кремнезему і забезпечують композиційному матеріалу електропровідність $49 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$.

Миронюк І.Ф. – доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач кафедри органічної і аналітичної хімії;

Мандзюк В.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки;

Сачко В.М. – аспірант кафедри органічної і аналітичної хімії.

Кулик Ю.О. – кандидат фізико-математичних наук, провідний спеціаліст кафедри фізики металів фізичного факультету.

- [1] A.I. Gusev, A.A. Rempel', Nanokristallicheskiematerialy (Fizmatlit, Moskva, 2001).
- [2] A.I. Gusev, Uspehifiz. nauk 168(1), 55 (1998).
- [3] Ju.I. Petrov, Fizikamalyhchastic (Nauka, Moskva, 1982).
- [4] Z. Ogumi, M. Inaba, Carbon anodes, ed., (by W. van Schalkwijk and B. Scrosati, Kluwer Academic. Plenum publishers, 2002). R. 79.
- [5] P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems (CRC Press Taylor & Francis Group, 263, 2010).
- [6] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, J. Power Sources. 163(2), 1003 (2007).
- [7] Cho, J. Mater. Chem. 20, 4009 (2010).
- [8] H. K. Liu, Z. P. Guo, J. Z. Wang, K. Konstantinov, J. Mater. Chem. 20, 10055 (2010).
- [9] S.-M. Paek, E. J. Yoo, I. Honma, Nano Lett. 9(1), 72 (2009).
- [10] C. Jianga, M. Weib, Z. Qib, T. Kudoa, I. Honmaa, H. Zhou, J. Power Sources 166(1), 239 (2007).
- [11] P.C. Wanga, H.P. Dinga, T. Barkb, C. H. Chen, Electrochim. Acta. 52(24), 6650 (2007).
- [12] I.F. Mironjuk, V.M. Ogenko, B.K. Ostafijchuk, V.I. Mandzjuk, I.I. Grigorchak, Fizika i himijatverdogotila 2(4), 661 (2001).
- [13] B.K. Ostafijchuk, I.F. Mironjuk, V.O. Kocjubins'kij, V.I. Mandzjuk, Ju.V. Gavenchuk, Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii 4(3), 585 (2006).
- [14] V.I. Mandzjuk, I.F. Mironjuk, V.A. T'ortih, I.S. Berezovs'ka, V.V. Janishpol's'kij, Fizika i himijatverdogotila 5(2), 679 (2010).
- [15] V.I. Mandzjuk, I.F. Mironjuk, B.K. Ostafijchuk, I.I. Grigorchak, Fizika i himijatverdogotila 5(4), 767 (2004).
- [16] I.F. Mironjuk, B.K. Ostafijchuk, V.I. Mandzjuk, B.P. Bahmatjuk, I.I. Grigorchak, R.J. Ripec'kij, Fizika i himijatverdogotila 6(2), 212 (2005).
- [17] V.V. Bukatjuk, V.I. Mandzjuk, I.F. Mironjuk, III Vserossijskajamolodjozhnjakonferencija s jelementinauchnojshkoly "Funkcional'nyenanomaterialy i vysokochistyeveshhestva" (IMET RAN RHTU im. D.I. Mendeleeva, Moskva, 2012), s. 95.

- [18] V.V. Gumenyak, I.F. Myronyuk, V.I. Mandzyuk, HIV mizhnarodnakonferencija "Fizika i tehnologijatonkihplivok ta nanosistem" (VidavnictvoPrikarpats'kogonacional'nogouniversitetuim. VasiljaStefanika, Ivano-Frankivs'k, 2013), s. 217.
- [19] S. Greg, K. Sing, Adsorbicija, udel'najapoverhnost', poristost' (Mir, Moskva, 1984).
- [20] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60(2), 309 (1938).
- [21] D. Lozano-Castelló, F. Suárez-Garsía, D. Cazorla-Amorós, Á. Linares-Solano, Porous texture of carbons in Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems. F. Béguin and E. Frackowiak, Eds. (CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York, 2002).
- [22] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch. Micropor. Mesopor. Mater. 44/45, 697 (2001).
- [23] M.H. Abdullah, A.N. Yusoff. J. Alloy Compounds 233, 129 (1996).

I.F. Myronyuk¹, V.I. Mandzyuk¹, V.M. Sachko¹, Yu.O. Kyluk²

The Morphology and Conductive Properties of Composite Material SiO₂ – C

¹Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

²Ivan Franko National University, 8 Kyrylo and Mefodiy Str., Lviv, 79005, Ukraine

The article explores the structure, morphology and conductive properties of composite material SiO₂ – C using XRD, SAXS, low-temperature nitrogen adsorption, and impedance spectroscopy methods. It is set that SiO₂ – C composite obtained by thermolytic decomposition of D-lactose, previously chemisorbed on fumed silica nanoparticles surface, has an open porous structure, in which mesopores of 6-12 nm in size are dominate. At weight ratio SiO₂/C = 5/1 nanocrystallites of carbon phase in form of lamellar sheets of 0,4 × 0,4 × 5,0 nm³ in size contact with entire silica surface that results in composite material conductivity is 49 Ohm⁻¹·m⁻¹.

Keywords: composite material SiO₂ – C, turbostratic structure, specific surface, pore size distribution, specific conductivity.