

PREPARATION AND STRUCTURE OF NANOCLUSTER SYSTEMS OF CRYSTALLINE GRAPHITE

Chernish I.G., Smyk S.Yu.*⁽¹⁾

National technical university of Ukraine,
pr. Pobedy 37, Kyiv, 03056 Ukraine

⁽¹⁾ National agricultural university, Geroiv Oborony str. 17, Kyiv, 03041 Ukraine

Compounds of intercalated graphite (CIG), its residual compounds (RCIG) and modified thermoexpanded graphite (MTEG) are taken special place among the matrix nanocluster systems.

The natural graphite of ideal crystalline structure and graphite of metallurgical origin serve as raw material for the receipt CIG.

The morphological and electronic structure of crystalline graphite provide formation of intercalated graphite compounds (CIG) due to the reversible topotactical reaction in the volume of solid, which runs between mobile particles-guests (atoms, molecules or ions) and solid lattice-owner. During this reaction there are diffusion of particles-guests in direction from an external surface in the volume of solid. A structure and composition of matrix-owner mainly save the integrity at intercalating and deintercalating process.

Intercalating is a difficult heterogeneous process which depends on perfection of crystalline structure of graphite, contents of admixtures, dispersion of particles, natures of oxidant and intercalant.

For clearing up a role of point defects in the initial stage of intercalating we are calculated the electronic structure of clusters by the semiempirical MINDO/3 method. This structure are modeling the plane of ideal graphite, consisting of 8, 10 and 32 atoms, and also different imperfect structures which get by substitution of one atom of carbon on the B, N, Si, P atoms and carbon vacancy.

Calculation data of bond energy of graphite clusters depending on sizes showed that the obtained values poorly relied on the clusters sizes and quickly meet to the proper limit values. This conclusion is just both for an ideal graphite, and for clusters which modeling different defects.

The presence of defect in a cluster resulted in strong perturbation of electronic density distribution in a graphite, except for the carbon vacancy, where the changes of electronic density are insignificant. It is explained by the enough

dense packing of carbon atoms in a graphite and strong overlapping of π -orbitals.

The investigated defects can be examined as polar (table 1). The presence of charge at them, induced by the redistribution of electronic density from the neighboring carbon atoms, will be cause dominant contribution of electrostatic interactions at adsorption on these defects. Therefore both the oppositely charged ions and molecules possessing a large dipole moment will be adsorbed on them.

Obtaining data testify that more effectively the intercalating process will be carried out for the imperfect graphite sample. It is also set, that the oxidizing intercalate process is characterized by such values of reaction speed of k : $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 318 K; $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 338 K; $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 358 K. Activation energy values makes $58,6 \pm 1 \text{ kJ/mol}$.

Table 1 – Charge of admixture atoms in the model graphite clusters

Model graphite clusters with admixtures	Amount of carbon atoms in a cluster		
	8	18	32
	Charge of admixture atom		
B	0,50	0,40	0,41
N	-0,47	-0,44	-0,42
Si	0,63	0,69	0,64
P	-0,22	-0,04	0,22

Existence of different stages is characteristic property the CIG. Compound of the first stage is the system in which every interlayer interval is occupied with introduced intercalant particles of intercalanta. In CIF of high stages (3th, 4th and etc) the intercalant layers are separated and screened by numerous graphene layers. The intercalating process practically has not influence on intraplanar organization of graphene layers. In the intercalant layers there is observed organization of intercalant crystalline lattice (K and Rb). In the case of molecular intercalants there is the ordered location of molecular axes, that must act important part at the use of CIG for the catalysis.

* E-mail: SYSmyk@nauu.kiev.ua.

Doma and Herold [1] on the basis of experimental data offered the domain structure of CIG, in which bends in eventual direction are parted parallel to the layers and this division makes a few ten nanometre (fig. 1). However graphene layers are flat in regions between bends.



Fig. 1. Electron-microscopic image of graphite compound which intercalated by sulphuric acid

Measuring of x-ray absorption spectrum of potassium CIG exposed distorted of graphene layers close to the intercalated potassium ion.

Residual compounds (RCIG) are obtaining by either CIG washing out, or gradual heating to the small (~670 K) temperatures, and sometimes – on air at a room temperature [2].

It is established that the intercalant particles are characterized by interlayer organization similar to organization of more concentrated layered compounds. The structural state of the initial OCIG sample is characterized as «multiphase». It is shown that existence of lamellar excretions of conditional phases both with ordered and amorphous structure. On the boundaries of matrix crystals are found out ordered formations from the molecules or intercalant or its residuals. Excretions of conditional phases with ordered or amorphous structure cause the local bend of base matrix planes.

The thermoexpanded graphite (TEG) modified by the zinc chloride contains the crystalline ZnO phase. Fine-crystalline formations of intercalant tailings in the TEG sample, which modified zinc chloride, have interplanar distances as well as

crystalline formations of intercalant tailings in the TEG sample which obtained without the presence of modifying agent. Structural state of TEG necessary to consider as heterogeneous. Crystalline formations of intercalant tailings are disposed on the base planes of graphite.

Модифицированием ТРГ хлоридом железа невозможно получить кластерные магнитные фазы, которые равномерно распределены на поверхности ТРГ (рис. 2) [3].

By TEG modification by iron chloride it is impossible to get cluster magnetic phases, which are uniformly distributed on the TEG surface (fig. 2) [3].

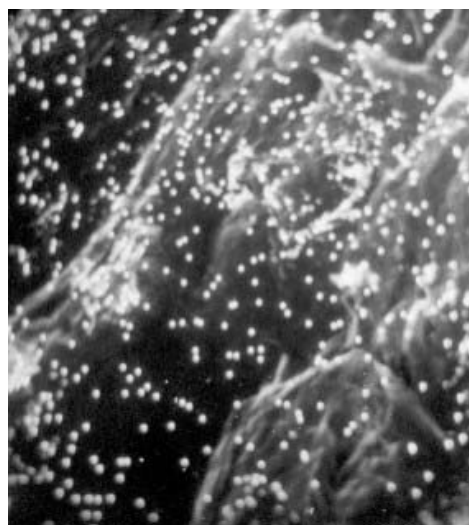


Fig. 2. Distribution of the Fe₃O₄ nanoclusters on the TEG surface (×160, FeK α radiation)

References:

1. Daumas N, Herold A. Propriétés chimiques des composés d'insertion du graphite: action de l'oxygène et des composés volatils sur les composés graphite-potassium. Bull Soc chim France 1971;5: 1598-1694.
2. Черныш ИГ, Карпов ИИ, Приходько ГП, Шой ВМ. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев: Наукова думка, 1990.
3. Гадзыра НФ, Черныш ИГ. Структурные исследования дисперсных форм графита, модифицированного соединениями железа. Укр физ журн 1992;37(1):111-116.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА НАНОКЛАСТЕРНЫХ СИСТЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА

Черныш И.Г., Смык С.Ю.*⁽¹⁾

Национальный технический университет Украины, пр. Победы 37, Киев, 03056 Украина

⁽¹⁾ Национальный аграрный университет, ул. Героев обороны 17, Киев, 03041 Украина

Среди матричных нанокластерных систем особое место занимают соединения интеркалирования графита (СИГ), их остаточные соединения (ОСИГ) и модифицированный терморасширенный графит (МТРГ).

Сырьем для получения СИГ служат природный графит совершенной кристаллической структуры и графит металлургического происхождения (спелевый).

Строение и электронная структура кристаллического графита обеспечивают образование соединений интеркалирования графита (СИГ) за счет обратимой топотактической реакции в объеме твердого тела, которая протекает между подвижными частицами-гостями (атомами, молекулами или ионами) и решеткой твердого тела-хозяина. В ходе этой реакции частицы-гости диффундируют в направлении от наружной поверхности в объем твердого тела. При интеркалировании и деинтеркалировании структура и состав матрицы-хозяина в основном сохраняют свою целостность.

Интеркалирование представляет собой сложный гетерогенный процесс, который зависит от совершенства кристаллической структуры графита, содержания в нем примесей, дисперсности частиц, природы окислителя и интеркаланта.

Для выяснения роли точечных дефектов в начальной стадии интеркалирования нами при помощи полуэмпирического метода MINDO/3 была рассчитана электронная структура кластеров, моделирующих плоскость идеального графита, состоящую из 8, 10 и 32 атомов, а также различных дефектных структур, которые получают путем замещения одного атома углерода на атомы В, N, Si, Р и углеродную вакансию.

Данные расчета энергии связи кластеров графита в зависимости от их размеров показали, что полученные величины слабо зависят от размеров кластеров и быстро сходятся к соответствующим предельным значениям. Этот вывод справедлив как для идеального графита, так и для кластеров, моделирующих различные дефекты.

Наличие дефекта в кластере приводило к сильному возмущению распределения электронной плотности в графите, кроме вакансии углерода, где изменения электронной плотности незначительны. Это объясняется достаточно плотной упаковкой атомов углерода в графите и сильным перекрыванием π -орбиталей.

Изученные нами дефекты можно рассматривать как полярные (таблица 1). Наличие заряда у них, индуцируемое перераспределением электронной плотности с соседних атомов углерода, будет обуславливать доминирующий вклад электростатических взаимодействий при адсорбции на этих дефектах. Поэтому на них будут адсорбироваться как противоположно заряженные ионы, так и молекулы, обладающие большим дипольным моментом.

Полученные данные свидетельствуют о том, что более эффективно процесс интеркалирования будет осуществляться для образцов дефектного графита. Нами также установлено, что процесс окислительного интеркалирования характеризуется такими значениями скорости реакции k : $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 318 К; $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 338 К; $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 358 К. Значения энергии активации составляет $58,6 \pm 1 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 1 – Заряд атомов примеси в модельных кластерах графита

Модельные кластеры графита с примесями	Количество атомов углерода в кластере		
	8	18	32
	Заряд атома примеси		
В	0,50	0,40	0,41
N	-0,47	-0,44	-0,42
Si	0,63	0,69	0,64
Р	-0,22	-0,04	0,22

Характерным свойством СИГ является существование различных стадий. Соединение первой стадии представляет собой систему, в которой каждый межслойный промежуток занят внедрившимися частицами интеркаланта. В СИГ высоких стадий (3-й, 4-й и т.д.) слои интеркаланта разделены и экранированы многочисленными графеновыми слоями. Процесс интеркалирования практически не

* E-mail: SYSmyk@nauu.kiev.ua.

оказывает влияния на внутрислойное упорядочение графеновых слоев. В слоях интеркаланта наблюдается упорядочение узлов кристаллической решетки интеркалантов (K и Rb). В случае молекулярных интеркалантов происходит упорядоченное расположение и молекулярных осей, что должно играть важную роль при использовании СИГ для катализа.

На основании экспериментальных данных Дома и Херольд [1] предложили доменную структуру СИГ, в которой изгибы в конечном направлении разделены параллельно слоям и это разделение составляет несколько десятков нанометров (рис. 1). Однако в областях между изгибами графеновые слои являются плоскими.

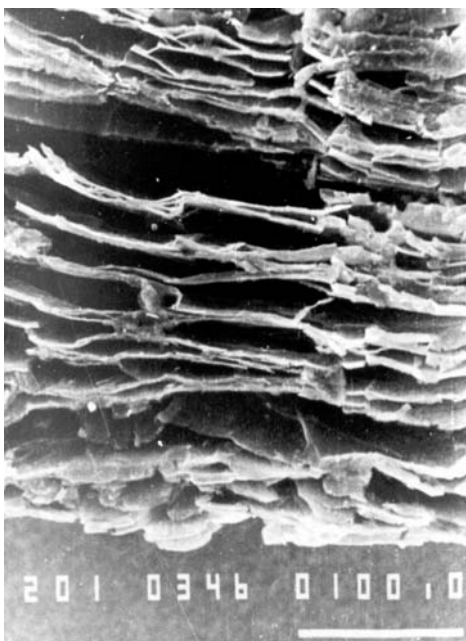


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение соединения интеркалированного графита серной кислотой

Измерения рентгеновского спектра поглощения калиевого СИГ выявили искривленность графеновых слоев вблизи интеркалированного иона калия.

Остаточные соединения (ОСИГ) получают либо промывкой СИГ, либо постепенным нагревом до небольших (~670 К) температур, а иногда – на воздухе при комнатной температуре [2].

Установлено, что частицы интеркаланта характеризуются межслойным упорядочением, аналогичным упорядочению более концентрированных слоистых соединений. Структурное состояние исходного образца ОСИГ характеризуется как «многофазное». Показано существование пластинчатых выделений

условных фаз как с упорядоченной, так и аморфной структурой. На границах кристаллов матрицы обнаружены упорядоченные образования из молекул интеркаланта или его остатка. Выделения условных фаз с упорядоченной и аморфной структурой вызывают локальный изгиб базисных плоскостей матрицы.

Терморасширенный графит, модифицированный хлоридом цинка, содержит кристаллическую фазу ZnO. Мелкокристаллические образования остатков интеркаланта в образце ТРГ, модифицированным хлоридом цинка, имеют межплоскостные расстояния как и кристаллические образования остатков интеркаланта в образце ТРГ, полученном без присутствия модификатора. Структурное состояние ТРГ следует рассматривать как гетерогенное. Кристаллические образования остатков интеркаланта располагаются на базисных плоскостях графита.

Модифицированием ТРГ хлоридом железа невозможно получить кластерные магнитные фазы, которые равномерно распределены на поверхности ТРГ (рис. 2) [3].

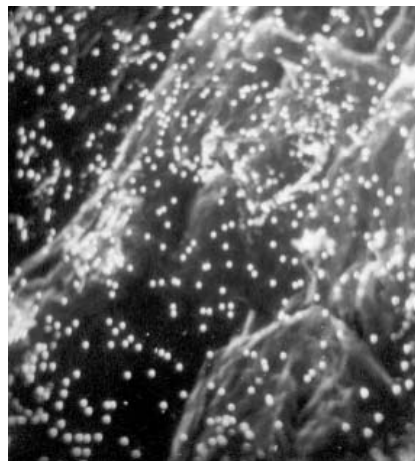


Рис. 2. Распределение нанокластеров Fe_3O_4 на поверхности ТРГ ($\times 160$, излучение $FeK\alpha$)

Литература

1. Daumas N, Herold A. Properties chimiques des composés d'insertion du graphite: action de l'oxygène et des composés volatils sur les composés graphite-potassium. Bull Soc chim France 1971;5: 1598-1694.
2. Черныш ИГ, Карпов ИИ, Приходько ГП, Шой ВМ. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев: Наукова думка, 1990.
3. Гадзыра НФ, Черныш ИГ. Структурные исследования дисперсных форм графита, модифицированного соединениями железа. Укр физ журн 1992;37(1):111-116.