

А. А. ХОМЕНКО, Ю. Е. СМИРНОВ, В. П. СОСЕДОВ, В. И. КАСАТОЧКИН
О МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЯХ В ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМАХ УГЛЕРОДА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 30 XII 1971)

Некоторые современные гипотезы о структуре углеродных материалов исходят из того, что большинство этих материалов содержат не только графитовые структурные элементы, но и значительную долю кристаллографически неупорядоченных атомов углерода. Кристаллическая составляющая атомной структуры образованная из двухпериодичных графитовых структурных элементов (слоев), представляет собой упорядоченные в различной степени пачки этих слоев, причем упаковка слоев в направлении нормали сильно отличается от упаковки в идеальных графитовых кристаллах, благодаря существованию различных видов дефектов в слоях, приводящих к их искажению. Экспериментальные данные, посвященные выяснению природы искажений, их величине в зависимости от вида материала и кристаллографического направления, характеру изменения искажений под влиянием термообработки, изложены в работах (1-7). В неупорядоченную часть структуры некоторых углеродных материалов входит значительная доля атомов углерода, например, до 35%, по данным (8). Количество неупорядоченной части зависит от вида исходного сырья и технологии получения искусственных углеродных материалов.

Относительно структуры аморфной составляющей до сих пор мало что известно. В работах (9-13) сделан вывод, что аморфная составляющая содержит тетраэдрические алмазоподобные связи. В то же время Руланд (14) выражает сомнение в реальности существования углерода, не организованного в слой, и утверждает, что только детальное исследование относительных интенсивностей (002) и (*hk*) линий, учитывая возможность потерь интенсивностей из-за различных факторов беспорядка, поможет дать ответ на вопрос, существуют или не существуют алмазоподобные структуры в неграфитовых углеродах.

В трактовке химического строения гомогенно неграфитирующихся и неполно графитированных материалов одним из авторов (15) было введено представление о переходных формах углерода, в которых полимерно сочетаются атомы разных состояний гибридизации валентных электронов (sp^3 , sp^2 и sp), в отличие от кристаллических форм алмаза, графита и карбина, однородных по составу гибридных атомов. Согласно этому, в неупорядоченной части углерода графитирующихся переходных форм предполагается включение цепочек атомов с sp^2 -гибридизацией полиенового $(-CH=CH-)_n$ типа. В неграфитирующихся формах, кроме того, предполагается включение sp -гибридных атомов в виде цепочек полиинового $(-C\equiv C-)_n$ и кумуленового $(=C=C=)_n$ типов, а также дегидрированных шпигельовых цепочек $(-C-C-)$ с sp^3 -гибридизацией атомов

в виде микрообластей с тетраэдрическими алмазными связями.

Для изучения характера межатомных углерод-углеродных связей нами был использован метод радиального распределения электронной плотности. Расчеты проводились на ЭВМ БЭСМ-2М. В качестве объектов исследования были выбраны различные по происхождению углеродные материалы: легко графитирующийся — нефтяной кокс КНПС ($T_{обp} = 2500^\circ C$) и труд-

но графитирующиеся — стеклоуглерод на основе фурфуро-ролфенолформальдегид и о й смолы ФМ-2 ($T_{обр} = 1800^\circ\text{C}$) и глюкоза обезвоженная ($T_{обр} = 1400^\circ\text{C}$). Регистрация полных дифракционных спектров от порошкообразных образцов осуществлялась на ионизационном дифрактометре УРС-50ИМ, спаренном со счетно-регистрирующей стойкой ССС и сцинтилляционным счетчиком СРС-1-0. Использовалось монохроматизированное кварцевой пластиной $\text{Mo } K_\alpha$ -излучение.

На рис. 1 представлены функции радиального распределения для трех искусственных углеродных материалов.

Рассмотрим детально функцию радиального распределения легко графитирующегося углеродного материала — кокса КНПС. Пики, соответствующие графитовым структурным элементам, дают межатомные расстояния, близкие к расчетным.

Для сравнения в табл. 1 приведены внутрислоевые и межслоевые расстояния и координационные числа для гексагональной графитовой модели с параметрами $a = b = 2,455 \text{ \AA}$; $1/2c = 3,354 \text{ \AA}$. Внутрислоевые межатомные расстояния рассчитывались по формуле $r = r_0 (h^2 + hk + k^2)^{1/2}$, где $r_0 = 1,42 \text{ \AA}$, (hk) — индексы двумерных отражений. Межслоевые межатомные расстояния и координационные числа были определены из геометрии решетки.

Таблица 1

Межатомные расстояния и координационные числа для гексагонального графита

Межатомные расстояния, \AA		Координационные числа
внутри-слоевые	меж-слоевые	
1,42		3
2,46		6
2,84		3
3,75	3,64	9
	4,158	6
4,25		6
	4,397	9
4,91		6

ко больше по величине вследствие существования искажений, обусловленных среднеквадратичными микродеформациями в направлении, перпендикулярном слою. Это, по-видимому, может объяснить смещение максимума рассматриваемого пика в сторону больших значений. Пик $4,30 \text{ \AA}$ состоит

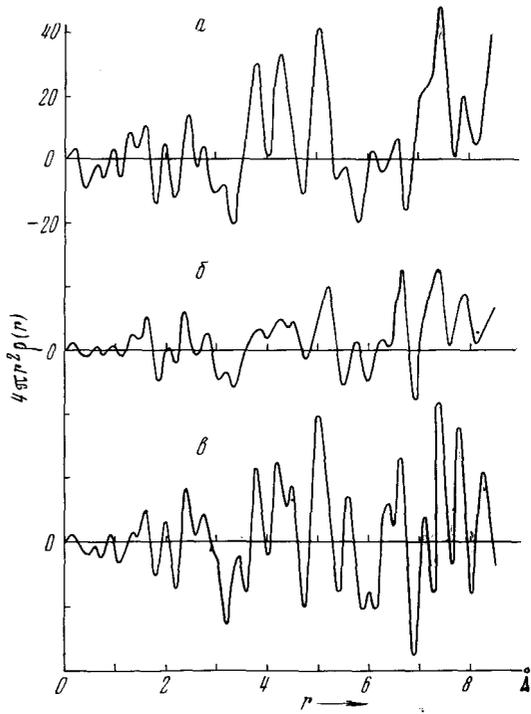


Рис. 1. Кривые радиального распределения для нефтяного кокса (а), стеклоуглерода на основе смолы ФМ-2 (б) и обезвоженной глюкозы (в)

Легко заметить, что межатомные расстояния $2,45$ и $2,82 \text{ \AA}$ почти полностью совпадают с рассчитанными радиусами 2-й и 3-й координационных сфер, равными $2,46$ и $2,84 \text{ \AA}$ соответственно. Достаточно отчетливо и разрешение этих пиков на кривой. В области $3,3-5,8 \text{ \AA}$ расположены три асимметричных пика с максимумами $3,83 \text{ \AA}$, $4,30 \text{ \AA}$ и $5,05 \text{ \AA}$. Пик $3,83 \text{ \AA}$ образован наложением внутрислоевого межатомного расстояния $3,64 \text{ \AA}$ и межслоевого расстояния $3,75 \text{ \AA}$, которое в реальных кристаллах графита в коксе КНПС, образующимся при температуре 2500°C , несколько

из трех пиков: внутрислоевого расстояния 4,25 Å и межслоевых расстояний 4,16 и 4,40 Å. Естественно, что на положение этого реального пика также оказывают влияние микродеформации. Пик 5,05 Å образован суперпозицией двух внутрислоевых расстояний 4,91 и 5,12 Å и межслоевого расстояния 5,05 Å.

Таким образом, анализ пиков, расположенных при значениях r , больших 2,0 Å, подтверждает наличие в коксе КНПС, термообработанном при 2500° С, высокоразвитой графитовой структуры.

Наибольший интерес представляет анализ участка функции радиального распределения от 1 до 2 Å. В этой области отчетливо видны пики с максимумами 1,28 Å и 1,58 Å. Первая графитовая сфера с радиусом 1,42 Å также находится в этом интервале, но она не разрешена в отдельный пик.

Пик 1,58 Å является, по нашему мнению, сложным пиком. Он образован наложением графитового пика 1,42 Å и алмазоподобного пика. В идеальном кристалле алмаза ближайшее межатомное расстояние равно 1,54 Å. Естественно, что алмазоподобные образования в коксе КНПС очень далеки от структуры идеального алмаза. Они настолько малы по величине, что дают лишь сильно искаженную первую координационную сферу и, возможно, вторую координационную сферу, еще более искаженную. Алмазоподобные образования имеют, по-видимому, размеры не более 6—8 Å. Наличие зародышей такого размера не дает вклада в межатомные расстояния, большие 3,5 Å (в этой области выявляются только графитовые пики). В области же 1—2 Å наложение сильно искаженных алмазоподобных расстояний и графитовых расстояний (также искаженных, но в значительно меньшей мере) приводит к появлению пика 1,58 Å.

Пик 1,28 Å, впервые обнаруженный нами* методом радиального распределения, полученного на MoK_{α} -излучении, по величине межатомного расстояния наиболее близок к длине тройной углерод-углеродной связи в линейных цепочках углерода. Внутривцепочные межатомные расстояния приблизительно можно оценить как 1,2 и 1,4 Å для полииновой цепочки и ~1,3 Å для кумуленовой. Пик 1,28 Å можно рассматривать как результат суперпозиции первого полиинового и первого кумуленового расстояний.

Подсчет площадей приводит к значениям координационных чисел, согласующихся с существованием линейных и алмазоподобных структурных элементов. В самом деле, если бы кокс КНПС был образован только из графитовых кристаллов, то эксперимент должен был бы дать координационное число в области от 1 до 2 Å, равное 3 единицам. Однако из полученной кривой радиального распределения следует, что в сферическом слое, ограниченном радиусами 1,1 и 1,8 Å, находится ~11 атомов углерода. Расхождение очень велико. Оно практически исчезает, если координационное число подсчитать с учетом линейных и алмазоподобных образований. В области 1,1—1,8 Å расположены две координационные сферы полиинового структуры с радиусами 1,2 и 1,4 Å ($n_1 = 1$, $n_2 = 1$) и первые координационные сферы для кумуленовой, графитовой и алмазной структур ($r_k = 1,3$ Å, $n_k = 2$; $r_{rp} = 1,42$ Å, $n_{rp} = 3$; $r_a = 1,54$ Å, $n_a = 4$). Суммарное число атомов, равное 11, согласуется с экспериментальными данными. Это дает дополнительное основание для объяснения пиков 1,28 и 1,58 Å существованием цепных, а также алмазоподобных структурных элементов.

На кривой радиального распределения электронной плотности, кроме реальных пиков, рассмотренных выше, имеются ложные пики, обусловлен-

* В работе (16) для углеродной пленки, полученной испарением в вакууме, на кривой радиального распределения, построенной по данным дифракции электронов, имеется пик при 1,4 Å. Однако при трактовке результатов автор пренебрег наличием этого максимума. Когда наша статья уже была сдана в печать, была опубликована работа (18), в которой асимметрия первого пика на кривой радиального распределения для углеродной пленки, облученной световыми импульсами, объясняется существованием в заметных количествах атомов углерода с $C=C=$ и $C\equiv C$ -связями.

ные обрывом экспериментальной кривой интенсивности: 0,25; 0,65; 0,95; 2,0 Å. У многих авторов, использовавших метод радиального распределения для различных углеродных материалов, также появлялись ложные пики. Например, Эрган⁽¹¹⁾ для гипотетической структуры получил ложные пики при 0,1; 0,5; 0,9; 2,0 и 3,31 Å, а для сажи P33 — при 0,1; 0,48; 0,92; 2,0 и 3,34 Å. Максимумы ложных пиков находятся на расстояниях от реальных пиков, равных⁽¹⁷⁾

$$r = r_k \pm 2,5\pi / s_0,$$

где s_0 — наибольшее значение вектора рассеяния, r_k — расстояние от начала координат k -го реального максимума. Это соотношение является одним из критериев для распознавания ложных деталей.

Для неграфитирующихся углеродных материалов (кокс из глюкозы, стеклоуглерод) общий ход анализа функций радиального распределения электронной плотности аналогичен приведенному для кокса КНПС. Во многом сходны и результаты этого анализа, ибо во всех изученных материалах обнаруживаются три типа углерод-углеродных связей: одинарные, двойные и тройные. Однако по общему виду функций радиального распределения можно заметить и существенные отличия. В неграфитирующихся материалах графитовая структура менее развита. Углеродные слои графитового типа искажены, особенно в направлении, перпендикулярном слою. Менее ярко выражен дальний порядок в слоях, а также существенно меньше упорядочение слоев в направлении оси «с».

Характерный для гомогенно неграфитирующегося углерода пик при $r = 1,28$ Å, возникающий на кривой радиального распределения термически обработанного кокса КНПС, следует отнести за счет неоднородного его состава. Как известно, в состав КНПС входит гомогенно неграфитирующийся сферолитовый углерод, вкладом которого можно объяснить возникновение пика при $r = 1,28$ Å.

Результаты проведенного в настоящем исследовании анализа кривых радиального распределения электронной плотности подтверждают представление о переходных формах углерода как о полимерном сочетании углеродных атомов с разным типом гибридизации. Атомы с тригональным типом гибридизации организованы в конденсированные ароматические слои, совокупность которых может рассматриваться как ядерная часть полимерной структуры. Связывающие их в пространственно-полимерную структуру небольшие фрагменты цепного углерода и микрообласти тетраэдрических атомных группировок можно рассматривать как периферийную часть. Термически прочные сопряженные тройные и кумулированные двойные связи, как следует предполагать, служат одной из причин, тормозящей процесс гомогенного графитирования углерода и роста слоев графитового типа.

Поступило
20 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. E. Bacon, *Acta crystallogr.*, **4**, 558 (1951). ² O. J. Guentert, S. Cvikevich, 5th Carbon Conf. Penn. State, 1964, N. Y., 1963, p. 473. ³ C. Shiller, J. Merling et al., *Carbon*, **5**, 1967, p. 385, 507. ⁴ N. Christy, E. Fitzer et al., *Carbon*, **7**, 397 (1969). ⁵ W. Ruland, *Acta crystallogr.*, **18**, 992 (1965). ⁶ В. И. Касаточкин, А. А. Хоменко и др., *ДАН*, **191**, № 6, 1319 (1970). ⁷ А. А. Хоменко, В. И. Касаточкин, *Хим. тверд. топлива*, № 3 (1974). ⁸ R. E. Franklin, *Acta crystallogr.*, **3**, 107 (1950). ⁹ S. Ergun, V. H. Tiensun, *Nature*, **183**, 1668 (1959). ¹⁰ S. Ergun, L. E. Alexander, *Nature*, **195**, 765 (1962). ¹¹ S. Ergun, *Carbon*, **6**, № 2, 141 (1968). ¹² J. Kakinoki, K. Katada et al., *Acta crystallogr.*, **13**, 171 (1960). ¹³ J. Kakinoki, *Acta crystallogr.*, **18**, 578 (1965). ¹⁴ W. Ruland, *Chemistry and Physics of Carbon*, N. Y., 1968. ¹⁵ В. И. Касаточкин, в сборн. Структурная химия углерода и углей, «Наука», 1969, стр. 7. ¹⁶ J. Kakinoki, 5th Conf. on Carbon, Penn. State, 2, 1964. ¹⁷ R. Hosemann, H. Krebs, K. Lemm, *Zs. Phys. Chem.*, **41**, 124 (1964). ¹⁸ Ю. Г. Полтавцев, В. П. Захаров, В. Н. Чугаев, *Кристаллография*, **16**, № 2, 415 (1971).