

УДК 630.283.630.866

Медведева Е.Л.¹, Лесишина Ю.О.¹, Каменев В.И.², Кулик Ю.О.³,
Дмитрук А.Ф.¹. (¹ДонНУЭТ им. М. Туган-Барановского; ²ДонФТИ НАНУ; ³Львовский
национальный университет им. И. Франко)

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОПАВШЕЙ ЛИСТВЫ

Методами рентгенофазового анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния определены параметры турбостратной структуры, фрактальная размерность и диаметр пор пористых углеродных материалов, полученных на основе опавшей листвы.

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, турбостратная структура, рентгеноструктурный анализ, малоугловое рентгеновское рассеяние, фрактальная размерность

Введение

Пористые углеродные материалы (ПУМ), на основе возобновляемых растительных отходов, имеют широкую область применения. Турбостратная структура ПУМ, полученных на основе древесины, изучена достаточно хорошо [1]. В последнее время для получения ПУМ стали использовать разнообразное растительное сырье, в том числе опавшую листву [2]. Естественно, что структурные характеристики таких материалов практически не изучены. В данной статье представлены результаты исследования методами рентгенофазового анализа и малоуглового рентгеновского рассеяния структурных характеристик ПУМ из опавшей листвы.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали опавшую листву лиственных деревьев. Структурно-групповой химический состав листвы определяли в соответствии с [3,4]. Состав опавшей листвы: целлюлоза – 37%, лигнин – 22%, экстрактивные вещества, извлекаемые этанолом – 23%, зольность – 7%, влажность – 6%.

Пористые углеродные материалы на основе листвы получали разными способами:

а) карбонизацией листьев, предварительно свернутых по типу сигары и высушенных. Листву помещали в стальной реактор и выдерживали при температуре 200 °С в течение 30 минут, затем охлаждали до комнатной температуры и выдерживали 50 раз при температуре 600 °С в течение 15 минут в соответствии с [5]. Полученные ПУМ были обозначены как С₁.

б) карбонизацией листвы при тех же условиях, но предварительно обработанной HCl_{конц.}. Полученные ПУМ были обозначены как С₂.

в) карбонизацией листвы при температуре 380 °С в течение 3 часов, полученный карбонизат (С₃) затем активировали водяным паром при температуре 800 °С в течение 1 часа (С₄) в соответствии с [2].

Турбостратную структуру образцов С₁, С₂ и С₄ исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре типа ДРОН-2,0 (NiK_α, λ=0,166 нм). Параметры кристаллитов d₀₀₂, L_c, L_a определяли согласно [6].

Обработка дифрактограмм заключалась в проведении линии фона, контура дифракционных максимумов (002) и (10). Из экспериментального профиля максимума (002) выделяли исправленный симметричный профиль, по угловому положению которого по формуле Вульфа-Брегга рассчитывали межслоевое расстояние d_{002} (нм):

$$n\lambda = 2d \cos\theta \quad (1)$$

где n — порядок отражения; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; θ — угол отражения.

Толщину пакета полиареновых слоев L_c определяли по формуле Шеррера:

$$L_c = 0,9\lambda / B_{002} \cos\theta_{002} \quad (2)$$

где B_{002} — полуширина дифракционного максимума (002) на его полувысоте, θ_{002} — величина угла отражения при максимуме (002).

Продольный размер L_a структурных элементов по формуле Уоренна:

$$L_a = 1,84\lambda / (B_{10} \cos\theta_{10}) \quad (3)$$

где B_{10} — полуширина дифракционного максимума (10) на его полувысоте, θ_{10} — величина угла отражения при максимуме (10).

Степень их пространственной упорядоченности h/l определяли как отношение высоты рефлекса (002) к его полуширине l , а число слоев в пакете рассчитывали по формуле: $n=L_c/d_{002}+1$.

Точность определения $L_a - \pm 0,02$ нм, $L_c - \pm 0,02$ нм, $d_{002} - \pm 0,005$ нм.

Для изучения структурной организации образцов C_3 и C_4 использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). С помощью дифрактометра ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, были получены спектры отражения от плоскостей (111) совершенного монокристалла Ge. Для уменьшения зоны паразитного рассеяния монокристалла-монокроматора перед образцом устанавливалось специальное щелевое устройство с перемещением ± 4 мм перпендикулярно падающему пучку. Фон рассеяния воздухом ограничивался с помощью щелевого устройства, установленного перед детектором рентгеновского излучения. Использование совершенного монокристалла Ge и коллимационной системы первичного и рассеянного излучения позволяет проводить измерения, начиная с углов $2\theta=0,2-0,3^\circ$. Щель перед детектором 0,1 мм обеспечивает пространственное разрешение $\Delta 2\theta=0,16^\circ$. Регистрацию интенсивности рассеяния проводили в режиме сканирования по точкам (угловой шаг $0,05^\circ$, время экспозиции 100 с). Поскольку в области самых малых углов рассеяния ($0,2-0,4^\circ$) на рассеянный пучок накладывается ослабленный поглощением в образце пучок первичного излучения, из измеренной интенсивности вычитали интенсивность первичного пучка с учетом поглощения в образце:

$$I(2\theta) = I_{\text{exp}}(2\theta) - KI_0(2\theta) / \cos(2\theta) \quad (4)$$

где $I_0(2\theta)$ — распределение интенсивности первичного пучка, $I_{\text{exp}}(2\theta)$ — экспериментально измеренная интенсивность рассеяния, $1/\cos(2\theta)$ — множитель, учитывающий путь луча в образце в зависимости от угла рассеяния. Коэффициент поглощения определяли по формуле:

$$K = I(0)/I_0(0) \quad (5)$$

где $I_0(0)$, $I(0)$ — интенсивности первичного и рассеянного излучений в положении детектора $2\theta=0^\circ$. Регистрацию интенсивности проводили в диапазоне значений θ от $0,4^\circ$ до $1,65^\circ$. Введение коллимационной поправки проводили по методике, описанной в работе [7]. Экспериментальные спектры были обработаны в пакете программ GNOM [8].

Фрактальная размерность рассеивающей области D_f была определена с помощью метода, описанного в [9], по наклону соответствующего линейного участка кривой рассеяния МУРР, представленной в координатах $\lg(I(s))-\lg(s)$. Для оценки пространственного строения рассеивающей области ПУМ, кривые малоуглового рентгеновского рассеяния были проанализированы в координатах Кратки $I \cdot s^{-2}-s$ [10].

Результаты и обсуждения

Дифракционные профили образцов ПУМ (C_1 , C_2 , C_4), полученные методом РФА, представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1, на дифракционных профилях всех ПУМ фиксируются два гало, на которых расположены максимумы с индексами 002 и 10, отвечающие за размеры относительно упорядоченной молекулярной структуры углеродного вещества.

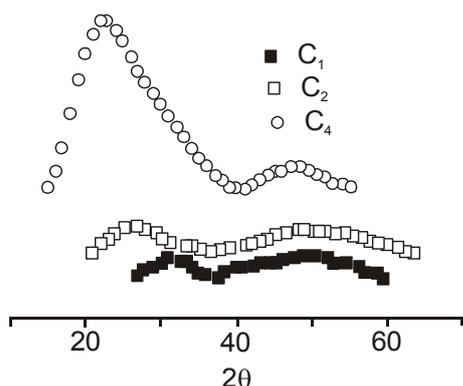


Рис.1. Дифракционные профили ПУМ (C_1 , C_2 , C_4)

Максимумы (002) образцов C_1 и C_2 характеризуются меньшей интенсивностью и асимметричны со стороны малых углов. Это может быть связано с наличием упорядоченности в неароматической углеводородной части кристаллита.

Максимум (002) образца C_4 является асимметричным со стороны больших углов, что соответствует турбостратной структуре, образующейся в результате термолиза целлюлозы при $T = 400-700^\circ\text{C}$ [1,11].

Полученные рентгеноструктурные параметры исследуемых ПУМ представлены в таблице 1. Исходя из величины межслоевого расстояния d_{002} , была определена плотность упаковки кристаллитов (ρ), которую рассчитывали по формуле [1]: $\rho = 0,762/d_{002}$

Таблица 1. Рентгеноструктурные параметры ПУМ (C_1 , C_2 , C_4)

Образец	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	n	h/l	ρ , г/см ³
C_1	0,301	5,94	13,55	21	0,3	2,530
C_2	0,369	2,93	5,66	9	0,2	2,065
C_4	0,423	1,98	7,11	6	0,4	1,801

Как видно из таблицы, рентгеноструктурные параметры ПУМ зависят от условий их получения. Так, величина межслоевого расстояния d_{002} в образце C_2 составляет 0,369 нм. Такое значение d_{002} соответствует литературным данным [12]: в ряду активированных углей на основе различного углеродсодержащего сырья расстояния между слоями колеблются в пределах 0,344–0,365 нм. Величина межслоевого расстояния d_{002} в образце C_1 ниже данного предела, а в образце C_4 значительно выше.

Очевидно, предварительная обработка исходного сырья концентрированной соляной кислотой (C_2), либо же активирование карбонизата водяным паром (C_4) приводит к разрыхлению пачки кристаллита в ПУМ. При этом происходит увеличение расстояния между слоями, уменьшается диаметр слоя и количество слоев в кристаллите. В результате снижается плотность упаковки кристаллитов.

В случае с образцом C_2 такое разрыхление может быть связано с деструкцией целлюлозы под действием $HCl_{\text{конц}}$. Высокое значение параметра d_{002} в образце C_4 также может быть связано с присутствием в системе значительного количества кислородсодержащих структур, образующихся в результате активирования и приводящих к смещению максимума (002) в сторону малых углов.

В процессе пиролиза органической массы формируемая система ПУМ является в некотором смысле случайной. Однако такая система все же характеризуется определенной иерархической структурой, для описания геометрии которой может быть использовано представление случайного фрактала [1]. Фрактальная геометрия может рассматриваться как один из эффективных способов установления некоторой специфической упорядоченности в хаотических системах, проявляющих самоподобие на разных иерархических уровнях. Наиболее распространенным методом определения фрактальной размерности является метод малоуглового рентгеновского рассеяния.

На рис. 2 представлены: а) зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора для образцов C_3 и C_4 , соответственно; б) данные рассеяния в координатах $\lg(I(s))-\lg(s)$ для образцов C_3 и C_4 , соответственно.

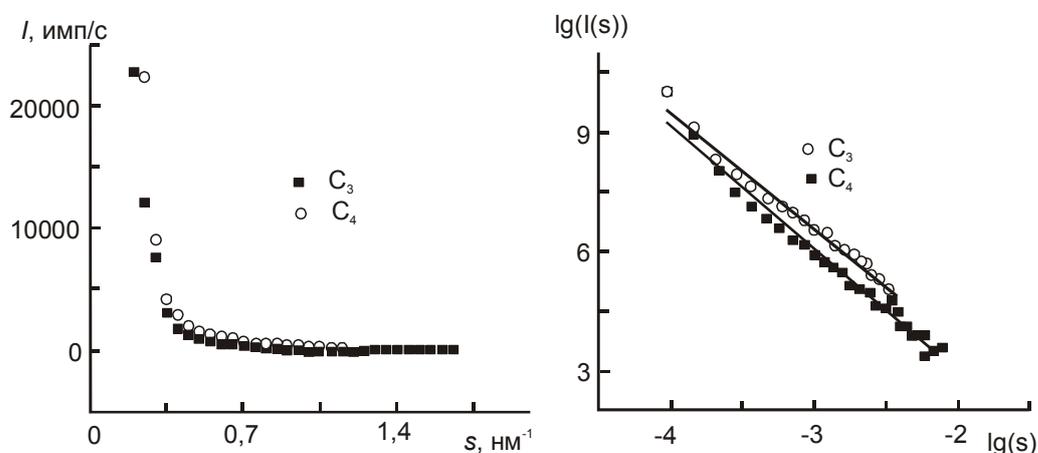


Рис.2. а) Зависимость интенсивности рассеяния от волнового вектора для образцов C_3 и C_4 ; б) Данные рассеяния в координатах $\lg(I(s))-\lg(s)$ для образцов C_3 и C_4

Как видно из рис. 2, образцы C_3 и C_4 характеризуются наличием одного уровня пространственного строения рассеивающей области — в координатах $\lg(I(s))-\lg(s)$ для каждого из образцов выделяется один прямолинейный участок. Из наклона этих прямых была определена величина фрактальной размерности, которая оказалась равной 2,65 для C_3 и 2,80 для C_4 , что соответствует литературным данным для древесного угля [13]. Можно утверждать, что активация водяным паром и увеличение температуры пиролиза приводит к уплотнению фрактальной структуры рассеивающей области.

Использование метода аппроксимации гауссианами экспериментального спектра малоуглового рассеяния в координатах Кратки позволило оценить

характерные размеры рассеивающих областей исследуемых систем $L=2\cdot\pi/s$. Диаметр пор в образце C_3 составил 20,2 нм, а в образце C_4 — 12,7 нм, то есть полученные ПУМ можно охарактеризовать как мезопористые.

Выводы

Таким образом, можно констатировать, что турбостратная структура ПУМ, полученных из опавшей листвы, характеризуется кристаллитами, параметры которых существенно зависят от условий пиролиза. Повышение температуры пиролиза и использование активирующего агента приводит к увеличению фрактальной размерности ПУМ и уменьшению диаметра пор.

Литература

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. — Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995 — 513с.
2. Дмитрук А.Ф., Лесишина Ю.О., Шендрик Т.Г., Галушко Л.Я., Горбань О.А., Чотий К.Ю. Возможности комплексного использования палой листвы // Химия раст. Сырья, 2005. — № 4. — С. 71–78.
3. Химический анализ лекарственных растений / Под ред. Гринкевича Н.И. — М.: Высш. шк., 1983. — 176 с.
4. Починок Х.Н. Методы биохимического исследования растений. — Киев: Наук.думка, 1976. — 334 с.
5. Zhenhui Kang et al. — 2005 Nanotechnology 16 1192–1195.
6. Окисление и самовозгорание твердого топлива / Под ред. В.А. Сапунова. — К.: Наукова думка, 1994.— 264 с.
7. Schedrin B.V., Feigin L.A. Crystallography, 1966. — V. 11. — 159 p.
8. Svergun D.I., Semenyak A.V., Feigen L.A. Acta Cryst., A44, 244 (1988).
9. Marin J.E., Hurd A.J. J.Appl.Cryst., 20, 61 (1987).
10. Porod G., Kolloid Z., 51, 109 (1952).
11. Беленьков Е.А. Особенности анализа профиля рентгеновских дифракционных линий углеродных материалов. // Известия Челябинского научного центра, 2000. — Вып.4. — С. 70–75.
12. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. — Л.: Химия, 1984. — 215 с.
13. Hopkins A., Howard G.J., J.Polym. Sci. A9 (1971) 841.

© Медведева Е.Л., Лесишина Ю.О., Каменев В.И., Кулик Ю.О., Дмитрук А.Ф., 2009
Поступила в редакцию 14.10.2008 г.

УДК 547.57

Илькевич Н.С.¹, Рыбаченко В.И.¹, Шредер Г.², Дмитрук А.Ф.¹, Чотий К.Ю.¹
(¹ИнФОРУ НАНУ, ²Chemical Department of Adam Mickiewicz University, Poland)

АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГОССИПОЛА И ЕГО НЕКОТОРЫХ ИМИНО-ПРОИЗВОДНЫХ

Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и квантовой химии исследовано строение и состояние в растворах природного полифенола госсипола и четырех его имино-производных, три из которых синтезированы впервые. Изучено взаимодействие этих соединений с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) в этаноле. Антиоксидантная активность изученных соединений в реакции с ДФПГ оценена с помощью величин стехиометрических коэффициентов реакции, EC_{50} , TEC_{50} и АЕ параметров. Показано, что гидразоны госсипола в 5–10 раз более эффективные, а основания Шиффа менее эффективные антиоксиданты, в сравнении с самим госсиполом.