

Пикулев В.Б., Логинова С.В.,
Мокеев Д.А., Маккоева О.А.

(Петрозаводский государственный университет,
г. Петрозаводск, Россия)

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ, СОРБИРОВАННЫХ НА ШУНГИТЕ

В работе представлены результаты ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии композитных структур, состоящих из оптически активных наночастиц кремния (Si-dots) либо наноуглерода (C-dots), адсорбированных в порах термохимически модифицированного обогащённого шунгита Зажогинского месторождения (Республика Карелия). Показано, что введение наночастиц внутрь мезапористой матрицы шунгитового углерода путём её погружения в суспензию наночастиц в изопропанол с последующим высушиванием, приводит к закупориванию пор и инкапсуляции жидкости внутри объёма адсорбента. Спектры фотолюминесценции свидетельствуют об отсутствии изменений в распределении ансамбля наночастиц по размерам в образованном композитном материале и об отсутствии существенного влияния адсорбции на люминесцентные свойства соответствующих наночастиц.

Сорбция шунгита изучается на протяжении многих лет в связи с большой практической значимостью. Шунгит традиционно используют для очистки сточных вод; активно изучаются особенности адсорбции шунгитом различных паров и жидкостей для реализации способов сепарации примесей из их состава. Исследования пористых материалов разного химического состава являются актуальными, поскольку данные материалы можно использовать в качестве носителей катализаторов, селективных мембран, для продолжительного хранения веществ с сохранением их физико-химических свойств, для создания новых композиционных материалов различного назначения, в том числе матриц для получения наноструктур.

Исходные образцы шунгитового углерода представляли собой обогащённый шунгит Зажогинского месторождения высокоуглеродистых пород.

Порошковые образцы термически модифицированного шунгитового углерода (ТМ ШУ) были получены из исходного

шунгитового углерода обработкой в 37% водном растворе перекиси водорода с серной кислотой (5 : 1). На первом этапе смесь нагревали до 80 °С в течение 10 мин., что стимулировало реакцию интеркаляции [1], которая шла при комнатной температуре в течение суток. Затем порошок промывался в дистиллированной воде, остатки воды выпаривались при температуре 60°С. Последним этапом являлся отжиг в открытом пламени при температуре ~900 °С в течение 5 мин.

Методами рентгенографии проведено исследование структуры исходного и модифицированного шунгитового углерода. Методом Финбака-Уоррена определены количественные характеристики ближнего порядка образцов. Области ближнего упорядочения шунгитового углерода можно представить как турбостратные модели, состоящие из пяти искаженных разориентированных друг относительно друга графеновых листов размером $26\text{Å} \times 27\text{Å}$. Толщина кластера 15 Å. Порядка 3% атомных позиций в кластере является вакантной. В результате термохимической модификации стопки графеновых слоев расщепляются, толщина кластеров уменьшается до 7 Å. Также происходит искажение графеновых слоев и увеличение числа атомов углерода в межслоевом пространстве [2].

Способ приготовления C-dots [3] состоял в электролизе смеси этилового спирта (80 мл), воды (5,7 мл) и NaOH (0.72 г) при фиксированном значении напряжения 13 В в течение 4 часов с использованием платиновых электродов. Полученная в результате электролиза суспензия, предварительно разбавленная этанолом, подвергалась фильтрации через полимерную мембрану с порами диаметром ~90 нм с последующим высушиванием растворителя при температуре ~ 35 °С. Полученное вещество образует коллоидные растворы в воде и изопропиловом спирте, что и было использовано при получении композитов с шунгитовым углеродом.

Si-dots получены путём ультразвукового диспергирования порошка пористого кремния в растворе изопропилового спирта с последующей фильтрацией суспензии через полимерную мембрану с порами диаметром ~90 нм. Исходный слой пористого кремния был получен методом электрохимического травления монокристаллического кремния в 1:1 растворе плавиковой кислоты в изопропанолу при постоянной плотности тока с последующим механическим отделением слоя por-Si от кремниевой пластины [4].

Наночастицы C-dots и Si-dots в растворах и в виде осаждённого на кремниевую подложку слоя обладают характерной фотолюминесцентной (ФЛ) активностью. C-dots дают широкий пик

гауссовой формы с максимумом в диапазоне от 460 (для дисперсий) до 500 нм (для плёнок) и полушириной ~ 200 нм при возбуждении непрерывным лазерным излучением с длиной волны 325 нм. Спектр Si-dots также имеет вид гауссова пика с максимумом при 630-670 нм и полушириной ~ 180 нм. Интенсивность ФЛ C-dots в ~ 40 раз слабее интенсивности ФЛ Si-dots для одинаковой массы осаждённых на кремниевую поверхность частиц при одинаковых условиях возбуждения. ФЛ образцов шунгитового углерода (в том числе подвергнутого интеркаляции) в наших экспериментах не обнаружена.

Суспензии C-dots и Si-dots в изопропанолe были использованы для получения композитов на основе исходного и модифицированного шунгитового углерода. Частицы шунгитового углерода размером порядка 0.5-2 мм погружались в суспензию на 0.5-3 часа, 1 – 30 суток. Далее образцы высушивались при комнатной температуре от одного часа до 90 суток.

Исследования методом ИК-спектроскопии были выполнены на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801. Анализ ИК-спектров исследуемых образцов показал, что сушка после насыщения изопропанолом исходного и модифицированного шунгитового углерода приводит к потере некоторой части адсорбированной жидкости, при этом сорбционная емкость ТМ ШУ выше. При адсорбции суспензий C-dots и Si-dots в изопропанолe с последующей длительной сушкой образцов до 90 суток при комнатной температуре не происходит потери адсорбата. Форма и положение линий поглощения в образцах «шунгит-Si-dots» и «шунгит-C-dots» сходны со спектром химически чистого изопропанола.

Спектры ФЛ образцов снимались на отдельных частицах ТМ ШУ с диаметром ~ 1.5 мм при их облучении лазерным пучком с длиной волны 325 нм. Все образцы проявили люминесцентные свойства, сходные по полуширине и местоположению пиков с исходными спектрами C-dots и Si-dots. Усреднённая по совокупности частиц интенсивность ФЛ также характерна для C-dots и Si-dots.

Таким образом, импрегнирование наночастиц в поры ТМ ШУ не изменило состояние поверхности наночастиц и не повлияло на их люминесцентные свойства. Это позволило оценить количество внедрённых в ТМ ШУ наночастиц по интенсивности спектров ФЛ. Было показано, что происходит инкапсуляция и длительное удержание изопропанола в поровом пространстве матрицы ТМ ШУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V. Thermally Expanded Graphite: Synthesis, Properties, and Prospects for Use / Russian Journal of Applied Chemistry, 2006 - Vol. 79, No. 11 - p. 1741- 1751.
2. Д. В. Логинов, В. Б. Пикулев, С. В. Логинова. Структура наноуглеродных форм на основе шунгита./ Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. - 2021, № 4, - с. 31-35.
3. Deng J., Lu Q., Mi N., Li H., Liu M., Xu M., Tan L., Xie Q., Zhang Y., Yao S. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols / Chem. Eur. J. – 2014, 20, - p. 4993 –4999.
4. Sailor M. J. Porous Silicon Nanoparticles / Handbook of Porous Silicon, 2 ed., by ed. of L. Canham - Springer, 2018 - p. 215-225.