

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ МОДИФІКОВАНИХ КИСНЕМ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК НА ЇХНІ ЕЛЕКТРОННІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А.Й. Сенкевич*, Є.О. Ковальська, С.Я. Бричка,
А.В. Бричка, М.Т. Картель

**Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського 36, Київ-142*

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

В роботі здійснено дослідження впливу термічної обробки в інертній атмосфері на спектральні характеристики модифікованих багатошарових вуглецевих нанотрубок за даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Методом температурно-програмованої десорбції з мас-спектрометричним контролем незалежно оцінено концентрацію кисню та типи функціональних груп на поверхні синтезованих зразків.

Вступ

Здатність вуглецю утворювати множину структурних модифікацій дає нові поштовхи розвитку хімії. В останній час основну увагу привертають такі каркасні форми вуглецю як нанотрубки, фуллерени, “оніони”, достоїнства вуглецевих нанотрубок, обумовлені їхніми розмірами і визначними фізико-хімічними характеристиками [1]. Ідеалізовані нанотрубки можна розглядати як результат згортання смуг плоских атомних сіток графіту в безшовні циліндри [2]. Одношарові вуглецеві нанотрубки складаються з одного циліндру, якщо коаксіальних циліндрів, вкладених один в один, декілька – утворено багатошарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ). В графенових шарах нанотрубок існують точкові, ліктьові, у вигляді функціональних груп та інші дефекти [3]. Одержання бездефектних нанотрубок необхідно для створення матеріалів емісійних приладів [4], хемосорбція кисню призводить до зменшення їх електронної провідності на декілька порядків. Ковалентне модифікування вуглецевих нанотрубок проходить одночасно або слідує за стадією формування дефектних нанотрубок [5]. Детальну інформацію щодо дефектів, електронної структури нанотрубок отримують методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) [6].

В роботі [7] виявлено ізоморфне заміщення вуглецю нанотрубок атомами азоту, що проявляється у зсуві у бік вищих енергій зв'язку та асиметричному розширенні $C1s$ -піка. Фторування бічних стінок нанотрубок значно змінює їх РФЕ спектри. Учені встановили, що у випадку нелегованих нанотрубок спектр $C1s$ складався з трьох піків: для sp^2 -гібридизованого вуглецю (284,3 еВ), sp^3 -гібридизованого вуглецю (285 еВ) і вуглецю кисеньвмісних груп (288,5 еВ). Спектр $C1s$ -електронів фторованих нанотрубок мав додаткові сигнали: при 287 еВ – відповідав вуглецю з напівйонним зв'язком C-F, при 288-289 еВ – вуглецю з переважно ковалентним зв'язком C-F та при 292 – 294,1 еВ – вуглецю зі зв'язками CF_2 , CF_3 [8].

Метою роботи було встановлення впливу термічної обробки окиснених вуглецевих нанотрубок на електронні характеристики їх поверхні. В роботі електронна структура БВНТ розглядається як функція їх дефектності та функціоналізації.

Експериментальна частина

Синтез досліджуваних зразків методом каталітичного піролізу був здійснений за методикою, описаною в роботах [9, 10]. Ацетилацетонат заліза наносили на поверхню кремнезему типу МСМ-41 при 150 °С впродовж 30 хв. Потім через кварцовий реактор, в який заздалегідь поміщали каталізатор, пропускали ацетилен впродовж 40 хв при 700 °С. Синтезований вуглецевий композит обробляли 44 % розчином HF при кімнатній температурі. Для очищення БВНТ від інших форм вуглецю зразки обробляли концентрованою HNO₃ при 80 °С і прожарювали при 580 °С впродовж 0,5 год. Вміст аморфного вуглецю в зразку складав 15 – 20 %. Далі проводили додаткову обробку зразків нанотрубок ультразвуком протягом 12 год в розчині азотної кислоти і одержували вихідні окиснені нанотрубки (БВНТ_{вих}). Їх прожарювали в інертній атмосфері аргону при температурах 500 °С (БВНТ₅₀₀) та 1200 °С (БВНТ₁₂₀₀) протягом 1 год.

Ідентифікацію БВНТ здійснювали за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ, прилад JEOL JEM-100CX-II). Вимірювання питомої поверхні зразків проводили хроматографічним методом за низькотемпературною десорбцією аргону. Рентгенівські фотоелектронні спектри зразків реєстрували на приладі XPS “SERIES-800”, Kratos Analytical з використанням монохроматичного MgK_α випромінювання з енергією 1253,6 еВ. Дослідження газоподібних продуктів, що виділялися при нагріванні синтезованих зразків, здійснювали методом температурно-програмованої десорбції (ТПД) з мас-спектрометричним контролем. Мас-спектри реєстрували за допомогою напускної системи мас-спектрометра MX 7304A (ПО “Селмі”, Суми, Україна) в діапазоні 2 – 250 Дальтон, швидкість температурної розгортки складала 0,17 °С/сек.

Результати та їх обговорення

Одержані фотографії електронних зображень на просвіт синтезованих БВНТ_{вих} (а), БВНТ₅₀₀ (б) і БВНТ₁₂₀₀ (в) наведені на рис. 1. На фотографіях видно нерівні, зігнуті, на деяких ділянках закручені одиничні нанотрубки, а також їхні угруповання.

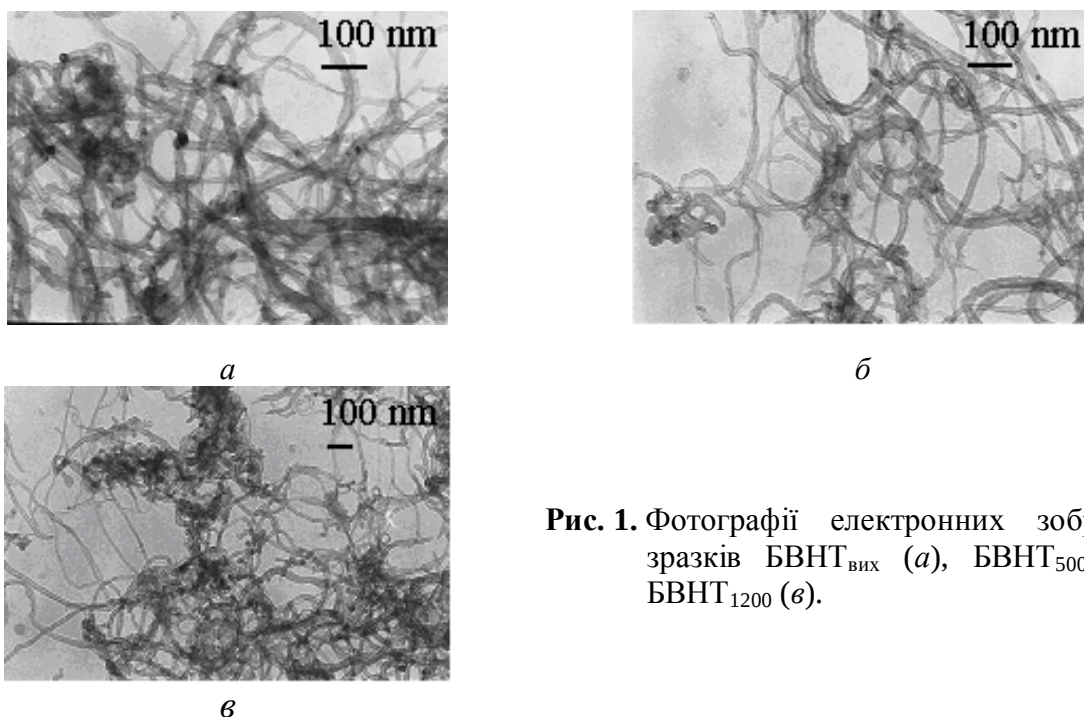


Рис. 1. Фотографії електронних зображень зразків БВНТ_{вих} (а), БВНТ₅₀₀ (б) і БВНТ₁₂₀₀ (в).

Досліджувані зразки містять нанотрубки з розподілом зовнішніх діаметрів 5 – 62 нм. Товщина стінок нанотрубок складає 1 – 12 нм, що свідчить про їхню багатошаровість (3 – 34 графенові шари). Із збільшенням температури обробки зразків в інертній атмосфері спостерігалось зменшення їх питомої поверхні з 592 до 273 м²/г внаслідок агрегації і спікання частинок зразків. Використана ультразвукова обробка дозволяє одержати більш подрібнені і вкорочені БВНТ, а також збільшити кількість хемосорбованого кисню.

Відомо, що значення енергій зв'язку електронів з ядром 284,3 і 285 еВ належать графіту і алмазу з sp^2 - і sp^3 -гібридизацією атомів вуглецю [11 – 13]. У рентгенівському фотоелектронному спектрі C1s-електронів вуглецю окисненого зразка (рис. 2, а) максимум піка припадає на енергію 284,5 еВ з шириною на половині висоти (ШПВ) 1,16 еВ. Вміст кисню на поверхні нанотрубок складає 9,7 %. Положення піка свідчить про наявність вуглець-вуглецевих зв'язків в sp^2 -гібридизації, подібних до графіту. За результатами математичного розкладу було також виділено піки з енергіями зв'язку 285,3, 287,3 і 290,5 еВ, що нами віднесено до різних типів зв'язку вуглецю з киснем. Пік при 285,3 еВ з ШПВ – 2,01 еВ і відносною інтенсивністю (ВІ) – 22 %, очевидно, пов'язаний з наявністю хемосорбованого кисню у вигляді С-О зв'язків, при 287,3 еВ (ШПВ – 2,97 еВ і ВІ – 10%) – з наявністю С=О зв'язків, а також при 290,5 еВ (ШПВ – 3,02 еВ і ВІ – 9 %) – з наявністю О-С=О зв'язків.

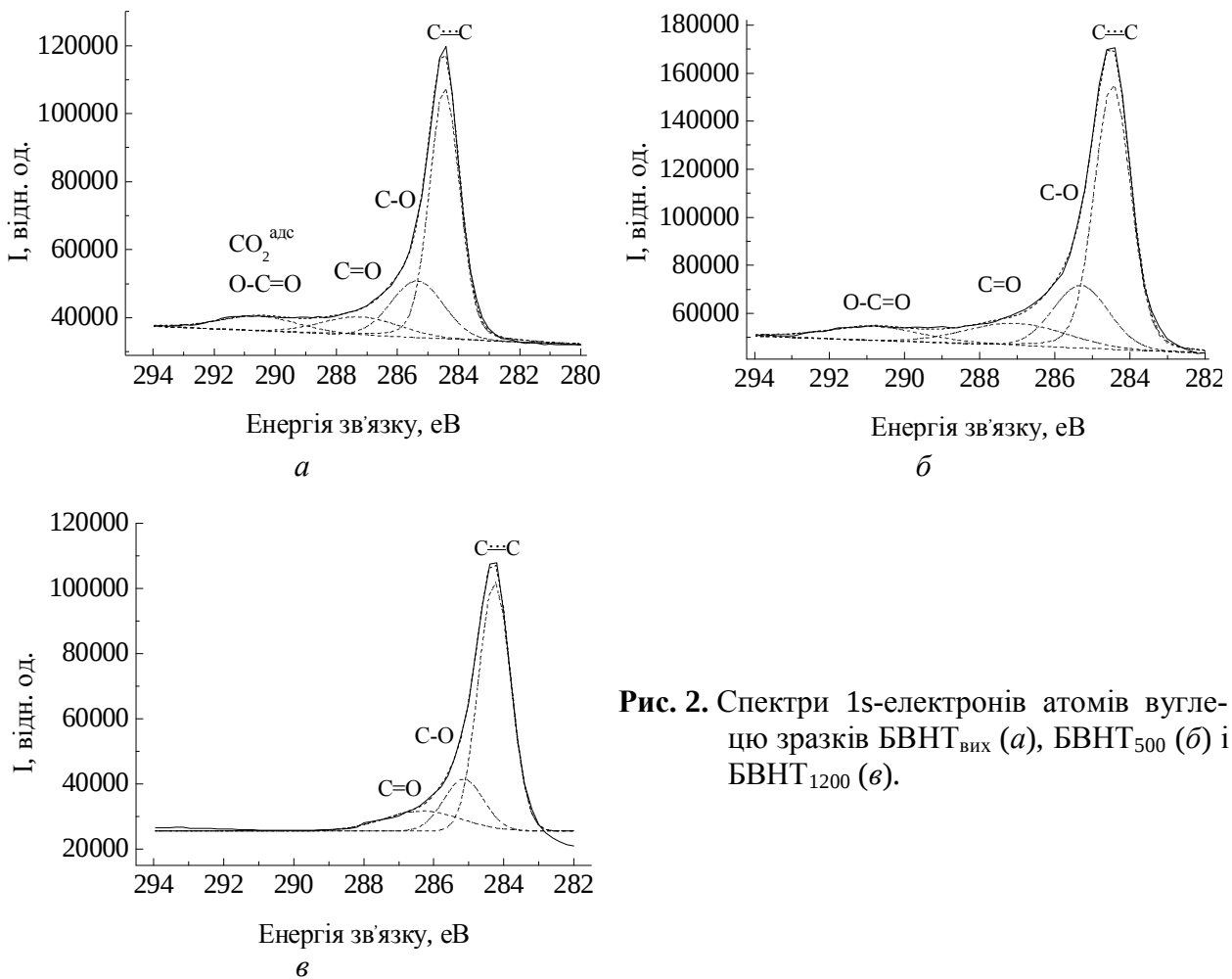


Рис. 2. Спектри 1s-електронів атомів вуглецю зразків БВНТ_{вих} (а), БВНТ₅₀₀ (б) і БВНТ₁₂₀₀ (в).

Детальний аналіз типів функціональних груп і їх відносні концентрації для окиснених нанотрубок здійснено в праці [14] методом ТПД. Профіль виділення CO_2 з окиснених нанотрубок має три високотемпературні максимуми, які відносяться до карбоксильних, ангідриду карбонової кислоти і лактонних функціональних груп. Виділення CO для БВНТ_{вих} спостерігається в діапазоні 330 – 850°C, яке співвідноситься з руйнуванням ангідриду карбонової кислоти, фенольних, ефірних, карбонільних і хітонних функціональних груп.

Спектр C1s -електронів зразка БВНТ₅₀₀ представлений на рис. 2, б. Положення піків у спектрах БВНТ₅₀₀ і БВНТ_{вих} співпадають і складають 284,5 еВ з ШПВ 1,14 еВ. Розкладом отримано піки з енергіями зв'язку 285,3 еВ (ШПВ – 1,74 еВ, ВІ – 20%, відповідає зв'язкам C-O), 287 еВ (ШПВ – 3,18 еВ, ВІ – 13 %, C=O) і 291 еВ (ШПВ – 2,99 еВ, ВІ – 9 %, O-C=O). Таку схожість рентгенівських фотоелектронних спектрів БВНТ₅₀₀ та вихідних нанотрубок можна пояснити їхньою близькістю за вмістом кисню (для БВНТ_{вих} – 9,7 %, БВНТ₅₀₀ – 6,6 %) та розподілом функціональних груп поверхні. Спектри ТПД для БВНТ₅₀₀ засвідчили тільки зменшення концентрації термічно нестійких функціональних груп – карбоксильних та ангідриду карбонової кислоти.

Слід відзначити два процеси, які протікають при термічній обробці нанотрубок – це десорбція адсорбованих молекул та хемосорбованого кисню з поверхні вуглецю, а також графітизація остова нанотрубок, при якому структура графенових шарів наближається до структури шарів графіту. При 500 °C кількість дефектів нанотрубок у вигляді кисень-вмісних функціональних груп зменшується на 15 – 30 %. Звуження ширини піка на 0,02 еВ для БВНТ₅₀₀ порівняно з окисненими нанотрубками, імовірно, пов'язане зі збільшенням ступеня графітизації вуглецю за рахунок зниження концентрації хемосорбованого кисню на поверхні нанотрубок. Незначна зміна ШПВ на 1,7 % термічно оброблених нанотрубок при 500 °C свідчить про не істотну зміни електронної структури поверхні нанотрубок за даними РФЕС.

Максимум лінії спектра C1s -електронів БВНТ₁₂₀₀ припадає на 284,3 еВ з ШПВ 0,92 еВ (рис. 2, в). Кількість кисню на поверхні складає 0,4 %. Максимум енергії зв'язку електронів остова зсунуто у низькоенергетичну область на 0,2 еВ у порівнянні з БВНТ_{вих} та БВНТ₅₀₀, а ШПВ на 0,24 – 0,26 еВ менша ніж для окиснених зразків. За положенням основного піка у спектрі C1s БВНТ₁₂₀₀ дещо ближче за своїми структурними характеристиками до графенових шарів графіта, ніж зразки БВНТ_{вих} та БВНТ₅₀₀. Математичний розклад спектра на компоненти визначив наявність тільки двох піків: при 285,2 еВ (ШПВ – 1,13 еВ, ВІ – 18 %, C-O) і 286,3 еВ (ШПВ – 2,20 еВ, ВІ – 13 %, C=O). Відсутність O-C=O груп також підтверджується ТПД спектрами [14].

Радикальні зміни електронної структури БВНТ₁₂₀₀ можуть бути пояснені практичною відсутністю кисню на поверхні зразків внаслідок руйнування кисень-вмісних груп (0,4 % можуть належати і до адсорбованих домішків). Для зразка БВНТ₁₂₀₀ спостерігається висока енергетична однорідність sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю із зменшенням ШПВ на 22,4 % завдяки також зменшенню структурних точкових, ліктьових та інших дефектів. Процеси реорганізації структури остова вуглецевих нанотрубок, на наш погляд, набувають вирішального значення для їх електронної структури. Термічна обробка при 1200 °C призводить до різкого зменшення загальної кількості дефектів.

Аналіз ліній O1s -електронів досліджуваних зразків підтверджує існування C-O і C=O [15] зв'язків на поверхні, а також свідчить про наявність адсорбованої з повітря води (~ 534 – 530 еВ). На рис. 3, а зображена лінія O1s -електронів вихідних зразків з максимумом

при 532,08 еВ, яка може бути віднесена до С-О зв'язків. Розклад профілю O1s БВНТ_{вих} визначив наявність С=О зв'язків і адсорбованої води (530,53 і 533,85 еВ).

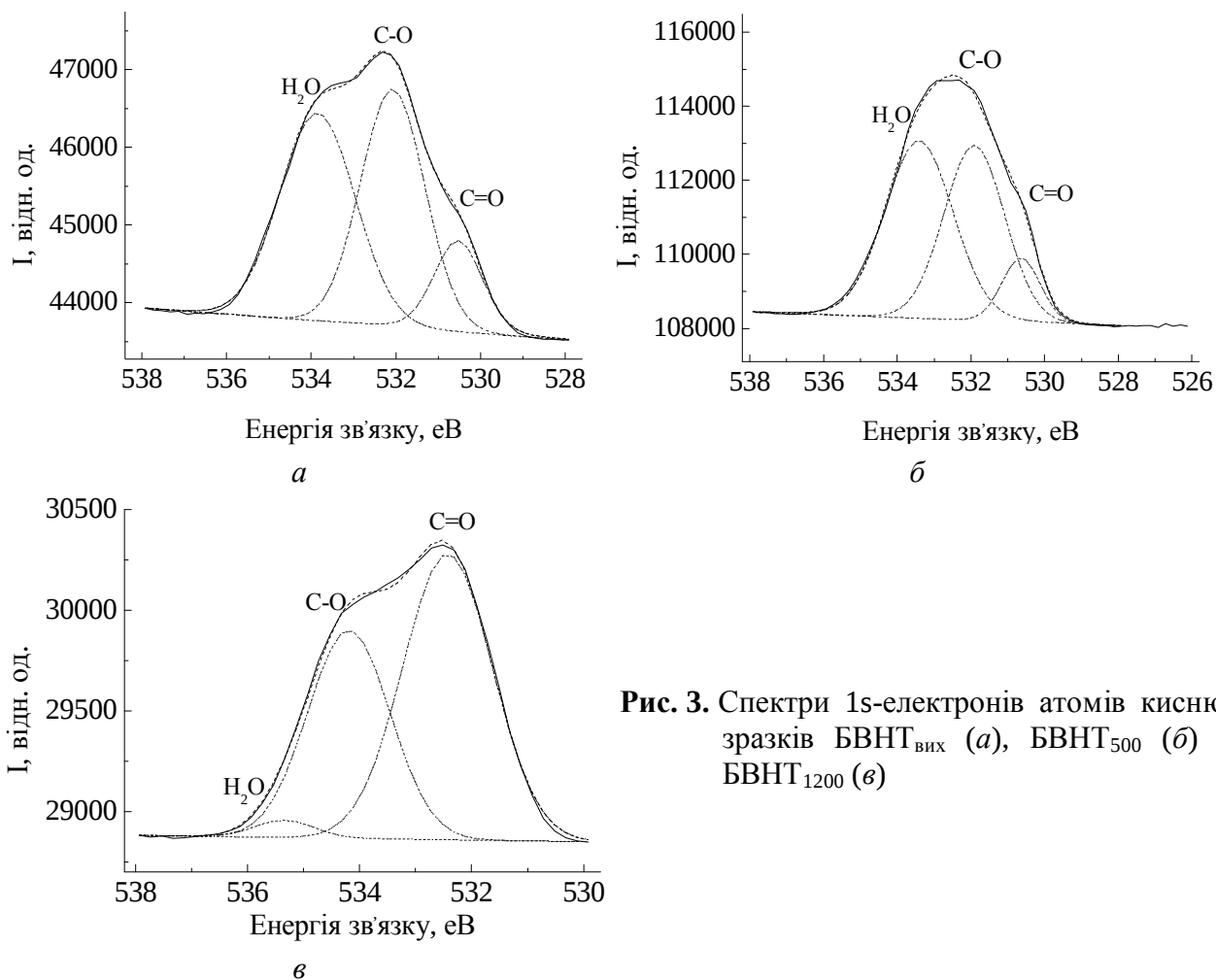


Рис. 3. Спектри 1s-електронів атомів кисню зразків БВНТ_{вих} (а), БВНТ₅₀₀ (б) і БВНТ₁₂₀₀ (в)

Співвідношення концентрацій функціональних груп С-О та С=О (таблиця) для БВНТ_{вих} і БВНТ₅₀₀ істотно не змінюється, можливо, зменшення на 4 % концентрації С=О груп для прожареного зразку пов'язане з десорбцією адсорбованого СО₂. Різке зменшення С-О груп для БВНТ₁₂₀₀ співпадає із висновками ТПД експериментів щодо руйнування фенольних функціональних груп [14]. Зниження вмісту адсорбованої води в зразках у ряду БВНТ_{вих} → БВНТ₅₀₀ → БВНТ₁₂₀₀, пов'язано із зменшенням кількості гідрофільних (хемосорбованого кисню) центрів на їх поверхні (рис. 3).

Висновки

Таким чином, при термічній обробці окиснених вуглецевих нанотрубок відбувається зміна їх електронної структури, що проявляється в зменшенні кількості sp^3 -гібридизованих атомів вуглецю та реорганізації викривлених sp^2 -гібридизованих в симетричні sp^2 -гібридизовані атоми структури. Графітизація нанотрубок супроводжується зменшенням кількості гетероатомів кисню на їх поверхні.

Таблиця. Результати математичної обробки рентгенівських фотоелектронних спектрів для зразків модифікованих БВНТ

Тип зразка	Питома поверхня зразка, м ² /г	Кількісне співвідношення вмісту вуглецю та кисню в зразках (C:O)	Енергії зв'язку електронів з ядрами, eV		Концентрація функціональних груп за O1s-спектром, % (ат.)
			C1s	O1s	
ВНТ _{вих}	592	90,3 : 9,7	284,5	532,08	C-O – 77 C=O – 23
ВНТ ₅₀₀	300	93,4 : 6,6	284,5	531,91	C-O – 81 C=O – 19
ВНТ ₁₂₀₀	273	99,6 : 0,4	284,3	534,19	C-O – 40 C=O – 60

Література

1. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Усп. физ. наук. – 2007. – Т. 177, № 3. – С. 233 – 274.
2. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Усп. химии. – 2001. – Т. 70, № 10. – С. 934 – 973.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Усп. физ. наук. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945 – 972.
4. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // Усп. физ. наук. – 2002. – Т. 172, № 4. – С. 401 – 438.
5. Chemical modification of carbon nanotubes with organic hydrazines / T. Yokoi, Sh.-ic. Iwamatsu, Sh.-ic. Komai, T. Hattori, Sh. Murata // Carbon. – V. 43, № 14. – P. 2869 – 2874.
6. Мазалов Л.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия и ее применение в химии. // Соросовский образов. журн. – 2000. – № 4. – С. 37 – 44.
7. Droppa R., Hammer P., Carvalho A. Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes // J. Non-Cryst Solids. – 2002. – P. 874 – 879.
8. Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes / Y. Lee, T. Cho, B. Lee, J. Rho, K. An, Y. Lee // J. Fluorine Chem. – 2003. – V. 120, № 2. – P. 99 – 104.
9. Catalytic synthesis of carbon nanotubes over ordered mesoporous matrices / K.V. Katok, V.A. Tertykh, S.Ya. Brichka, G.P. Prihod'ko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2006. – V. 86, № 1. – P. 109 – 114.
10. Pyrolytic synthesis of carbon nanostructures on Ni, Co, Fe/MCM-41 catalysts / K.V. Katok, V.A. Tertykh, S.Ya. Brichka, G.P. Prihod'ko // Mater. Chem. Phys. – 2006. – V. 96, № 2-3. – P. 396 – 401.
11. Chen P., Wu X., Sun X., Lin J. Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V. 82. – P. 2548 – 2551.
12. Характеризация фторированных многостенных углеродных нанотрубок методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии / М.М. Брезжинская, Н.А. Виноградов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, Н.В. Полякова, А.С. Виноградов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 3. – С. 565 – 571.

13. Рентгеновские исследования порошков нанопористого углерода, полученных из карбида кремния / Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, А.В. Щукарев, С.К. Гордеев, А.В. Гречинская // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, № 6. – С. 690 – 694.
14. Термическая деструкция функциональных групп модифицированных углеродных нанотрубок / С.Я. Бричка, Б.Б. Паляница, Т.В. Кулик, А.В. Бричка, Е.А. Ковальская // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 10. – С. 74 – 82.
15. Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes / E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy, F. Beguin // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 61 – 69.

INFLUENCE OF THERMAL PROCESSING MULTIWALLED CARBON NANOTUBES ON THEM AND ELECTRONIC CHARACTERISTICS

A.I. Senkevich*, E.O. Koval's'ka, S.Ya. Brichka, A.V. Brichka, M.T. Kartel

**Kurdyumov Institute of Metallophysics, National Academy of Sciences of Ukraine
blvd. Akademika Vernads'kogo, 36, Kiev-142*

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

Researches of influence of oxygen chemisorption's on spectral characteristics of multiwall carbon nanotubes are spent by method of X-ray spectroscopy. By means of the temperature-programming desorption with mass-spectrometry control gaseous products that are allocated at heating the synthesized samples are investigated.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А.И. Сенкевич*, Е.А. Ковальская, С.Я. Бричка, А.В. Бричка, Н.Т. Картель

**Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского 36, Киев-142*

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

В работе проводили исследования влияния термической обработки в инертной атмосфере на спектральные характеристики многослойных углеродных нанотрубок по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Методом температурно-программированной десорбции с масс-спектрометрическим контролем установлены типы функциональных групп для синтезированных образцов.