

4. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Розрахунок розподілу компонентів бінарної суміші в обмеженій системі // Укр. фіз. журн. – 2007. – **52** (10). – С. 933–938.
5. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Плотность неоднородной жидкости во внешнем поле // Доп. НАН України. – 1997. – № 7. – С. 79–83.
6. Verghara J. G. Random close packing of hard spheres and disks // Phys. Rev. A. – 1983. – **27** (2). – P. 1053–1061.
7. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Розрахунок просторового розподілу концентрації бінарної суміші в зовнішньому полі // Доп. НАН України. – 2008. – № 1. – С. 68–71.
8. Лаурентев М. А., Люстерник Л. А. Курс вариационного исчисления. – Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. – 133 с.
9. Леви П. Конкретные проблемы функционального анализа. – Москва: Наука, 1967. – 510 с.
10. Покровский А. З., Паташинский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – Москва: Наука, 1982. – 382 с.
11. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Мулле В. М. Поверхностные силы. – Москва: Наука, 1987. – 400 с.
12. Булавін Л. А., Гаврюшенко Д. А., Сысоев В. М. Расчет профиля плотности жидкости в плоских несмачиваемых порах // Журн. физ. химии. – 1996. – **70** (3). – С. 559–561.
13. Bulavin L. A., Gavryushenko D. A., Sysoev V. M. Density profile of liquid in finite-size systems // J. Mol. Liquids. – 2003. – **105** (2). – P. 127–130.
14. Булавін Л. А., Мельниченко Ю. Б. Парциальная численная плотность в системе // Журн. эксперим. и теор. физики. – 1985. – **81** (85). – С. 910–920.
15. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых материалах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 351 с.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 25.12.2007

УДК 539.2

© 2008

В. О. Димарчук, член-кореспондент НАН України В. М. Огенко,
О. В. Набока, Л. В. Дубровіна, Я. В. Зауличний, О. Ю. Хижун

Рентгеноспектральне дослідження електронної структури піровуглецю, одержаного карбонізацією толуїлендіізоціанату в матриці високодисперсного діоксиду кремнію

The results of studies of the electronic structure and the surface chemical state of carbon-containing porous materials derived by carbonization of toluylene-diisocyanate (TDI) in a matrix of fine silica are presented. It is established that products of TDI carbonization are fine spherical clusters (with their sizes less than 100 nm) that reveal a weak bonding with the SiO₂ matrix. The surface of products of TDI carbonization on the SiO₂ matrix possesses C–C, C–H, C–NH_x, and COO groups.

Вуглецевмісні пористі матеріали знаходять широке застосування як каталізатори, високо-ефективні сорбенти, мембранні системи для розділення газів та фільтрації розчинів. Для отримання вуглецю в пористих матеріалах зазвичай використовують карбонізацію полімерних та органічних прекурсорів. При термічному розкладі полімерного прекурсор у твердій

фазі утворюються різні нанопористі вуглецеві матеріали, зокрема активоване вугілля, молекулярні сита, волокна тощо. Отримання таких нановуглецевих матеріалів визначається умовами, за яких відбувається карбонізація: швидкість процесу, концентрація прекурсорів, наявність каталізатора та інші фактори. Структура та морфологія вуглецевих наноматеріалів залежить також від просторової орієнтації полімерних ланцюжків. Вибір матриць з різною формою структурних порожнин дає можливість синтезу вуглецевих наноструктур різної морфології та анізотропії [1–4].

У даній роботі наведено результати дослідження електронної структури вуглецевмісних пористих матеріалів, отриманих карбонізацією толуїлендіізоціанату в матрицях із високодисперсного діоксиду кремнію.

Експериментальна частина. Для одержання матриць використовували гідрофільний високодисперсний діоксид кремнію ($S_{\text{пит}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Прекурсором для одержання вуглецю була суміш 2,4- і 2,6-толуїлендіізоціанатів (ТДІ) у співвідношенні 80 : 20. NCO-групи, які присутні в ТДІ, легко вступають в реакцію з гідроксильними групами і молекулами води, що перебувають на поверхні часток діоксиду кремнію [5]. В результаті цих реакцій утворюються хімічно зв'язані з поверхнею дисперсних часток уретан- і ариленсечовини, частина з яких розташована поза поверхнею, а частина хімічно зв'язана з поверхнею матриці. На першій стадії процесу одержання пористих композитів в компоненти, з яких формується матриця, вводили розчин ТДІ в етилацетаті як дисперсійне середовище для одержання гелів, співвідношення NCO-груп ТДІ до OH-груп на поверхні діоксиду кремнію становило $[\text{NCO}] : [\text{OH}] = 50 : 1$. Після висушування гелю на повітрі відбувається утворення просторово-структурованої системи, яка складається з полімерно-неорганічних блоків [6, 7]. На другій стадії проводили карбонізацію при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ в потоці аргону.

Для візуалізації структури новоутворених вуглецевих частинок на електронному мікроскопі JEM100CX-II діоксид кремнію витравлювали сумішшю концентрованої сірчаної та фтористоводневої кислот (5 крапель H_2SO_4 на 1 мл HF).

Для реєстрації рентгенівських фотоелектронних спектрів використовували електронний спектрометр "SERIES 800 XPS" Kratos Analytical з немонохроматичним рентгенівським джерелом $\text{MgK } \alpha$ -випромінювання ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$). Досліджувані зразки у вигляді порошку наносили на клейку стрічку.

Ультрам'які рентгенівські емісійні $\text{C}_{K\alpha}$ - і $\text{O}_{K\alpha}$ -смуги, що відображають енергетичний розподіл відповідно електронних $\text{C}2p$ - і $\text{O}2p$ -станів [8, 9], реєстрували за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500, який був обладнаний безмасляною системою відкачування робочого об'єму приладу. При дослідженні вищезгаданих рентгенівських емісійних смуг залишковий тиск у робочому об'ємі спектрометра становив $5 \times 10^{-6} \text{ Па}$. Як диспергуючий елемент використовували дифракційну ґратку (600 штрихів/мм) з радіусом кривизни 6026 мм. Режим роботи рентгенівської трубки спектрометра РСМ-500 при дослідженні рентгенівських емісійних $\text{C}_{K\alpha}$ - і $\text{O}_{K\alpha}$ -смуг вибирали таким: прискорююча напруга $U_a = 5 \text{ кВ}$, анодний струм $I_a = 2,5 \text{ мА}$. Рентгенівські кванти реєстрували за допомогою вторинного електронного помножувача ВЕУ-6 з фотокатодом із CsI. Зразки втирали у мідний анод, що охолоджується проточною водою.

Результати та їх обговорення. В досліджуваному нами зразку вуглецевмісного композиту — продукту карбонізації ТДІ в матриці з діоксиду кремнію, можна чітко виділити поверхню монолітного зразка, яка відрізняється від об'ємної частини характерним металічним блиском. Оскільки ця відмінність може бути наслідком різної кристалічної структури та морфології вуглецю на поверхні та в об'ємі, в даній роботі дослідження електронної

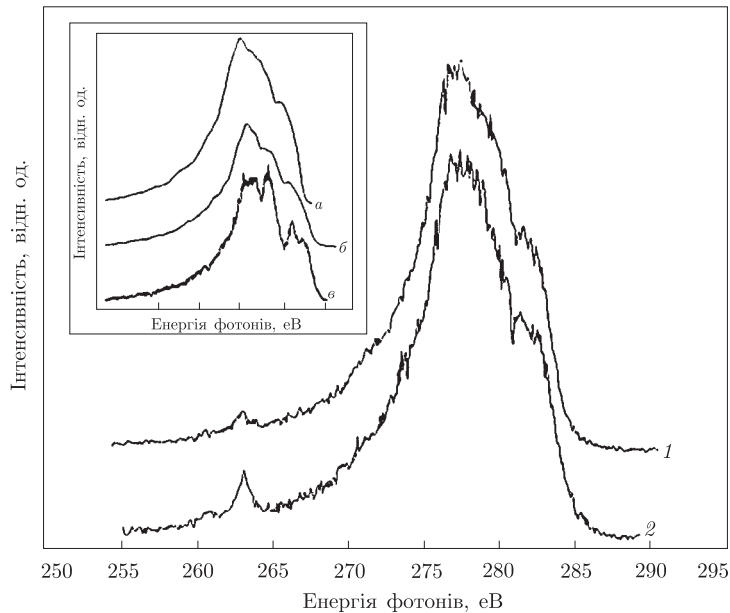


Рис. 1. Усереднені рентгенівські емісійні $C_{K\alpha}$ -смуги продукту карбонізації ТДІ у матриці SiO_2 : 1 — об'єм зразка; 2 — поверхня (на вставці наведені аналогічні смуги графіту — а; вуглецевої нанотрубки (діаметр 20 нм) — б; фулерену C_{60} — в)

структури проводили окремо для поверхневої та об'ємної частини продукту карбонізації ТДІ в матриці з SiO_2 . Дослідження проводили із застосуванням методу ультра'якої рентгенівської емісійної спектроскопії.

Для ідентифікації продуктів карбонізації ТДІ у досліджуваному композиті були отримані рентгенівські емісійні $C_{K\alpha}$ -смуги поверхневої та об'ємної частини досліджуваного зразка. Для порівняння досліджували також аналогічні смуги графіту, фулерену C_{60} та вуглецевої нанотрубки, що є найбільш імовірними продуктами карбонізації полімерного прекурсору в матриці SiO_2 [10].

На рис. 1 наведені усереднені рентгенівські емісійні $C_{K\alpha}$ -смуги, що отримані від поверхневої та об'ємної частин вуглецевмісного композиту — продукту карбонізації ТДІ в матриці з діоксиду кремнію. Вказану смугу реєстрували в енергетичному діапазоні, який вмщував також $O_{K\alpha}$ -смугу (у другому порядку відбиття) від матриці SiO_2 . Із рис. 1 видно, що форма та енергетичні положення основних особливостей тонкої структури $C_{K\alpha}$ -смуги, отриманої з поверхневої частини продукту карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 , близькі до таких аналогічної смуги фулерену C_{60} , звичайно, з істотними домішками графіту та, можливо, інших нановуглецевих матеріалів. Однак, як видно із рис. 1, форма $C_{K\alpha}$ -смуги, що зареєстрована з поверхневої частини композиту, відрізняється від такої аналогічної смуги, отриманої з об'ємної частини композиту. В останньому випадку форма смуги, енергетичні положення особливостей тонкої структури та їх відносні інтенсивності дуже близькі до таких рентгенівської емісійної $C_{K\alpha}$ -смуги графіту (див. рис. 1). Вищезазначені відмінності форми $C_{K\alpha}$ -смуг, отриманих з поверхневої та об'ємної частин продукту карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 , свідчать про те, що після карбонізації поверхня та об'єм зразка містять різні вуглецеві матеріали.

Аналіз послідовно отриманих реєстрацій вказує на монотонне зменшення інтенсивності $C_{K\alpha}$ -смуги як з поверхневої, так і з об'ємної частини зразка при кожній наступній реєстра-

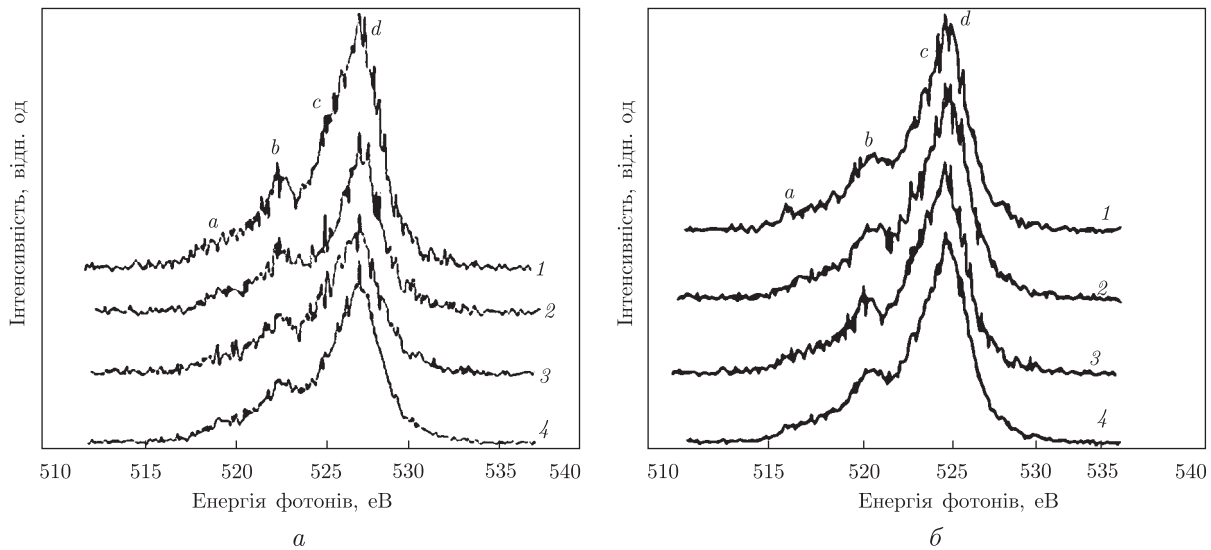


Рис. 2. Три послідовні реєстрації (криві 1–3) та їх усереднений результат (крива 4) рентгенівської емісійної $O_{K\alpha}$ -смуги поверхневої (а) та об'ємної (б) частини вуглецевмісного композиту — продукту карбонізації ТДІ на матриці SiO_2

ції. Дане зменшення відбувається при сталій інтенсивності $O_{K\alpha}$ -смуги у другому порядку відбиття з матриці SiO_2 . Зменшення інтенсивності $C_{K\alpha}$ -смуги в процесі послідовних реєстрацій можна пояснити тим, що складові поверхневої і об'ємної частин продукту карбонізації ТДІ слабо зв'язані між собою та матрицею SiO_2 . Під дією електронного пучка ці зв'язки розриваються, тому продукт карбонізації ТДІ видаляється з матриці [11].

Три послідовні реєстрації (криві 1–3) та результат їх усереднення (крива 4) при дослідженні рентгенівських емісійних $O_{K\alpha}$ -смуг з поверхневої та об'ємної частин продукту карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 наведені на рис. 2. З кожною наступною реєстрацією форма та інтенсивність смуг як поверхневої, так і об'ємної частин вищевказаного вуглецевмісного композиту майже не змінювались. Усереднені $O_{K\alpha}$ -смуги поверхневої та об'ємної частин продукту карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 за своєю формою та енергетичним положенням особливостей тонкої структури схожі до таких $O_{K\alpha}$ -смуги чистого кварцу $\alpha-SiO_2$ [12, 13]. Як і в α -кварці, для $O_{K\alpha}$ -смуг поверхневої та об'ємної частин продукту карбонізації ТДІ в матриці діоксиду кремнію, окрім основного піку d , на довгохвильовому схилі смуги можна виділити особливості a і c та яскраво виражену підсмугу b . Схожі рентгенівські емісійні $O_{K\alpha}$ -смуги були зареєстровані при дослідженні відповідних продуктів карбонізації полівініліденфториду (ПВДФ) в матриці діоксиду кремнію та матриці діоксиду кремнію з домішками графіту [10].

Відомо [14], що в $\alpha-SiO_2$ особливості тонкої структури a і b рентгенівської емісійної $O_{K\alpha}$ -смуги формуються $O2p$ -станами за рахунок їх σ -зв'язування з валентними станами кремнію відповідно $3s$ - та $3p$ -симетрії. Особливість c відображає наявність в α -кварці $2p$ -станів кисню, які незначною мірою взаємодіють (π -зв'язування) з валентними $3s$, d -станами, в той час як головний максимум d $O_{K\alpha}$ -смуги формується виключно за рахунок незв'язуючих $O2p$ -станів [14].

Варто відзначити, що перші реєстрації рентгенівських емісійних $O_{K\alpha}$ -смуг об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 свідчать про те, що підсмуга b не є такою

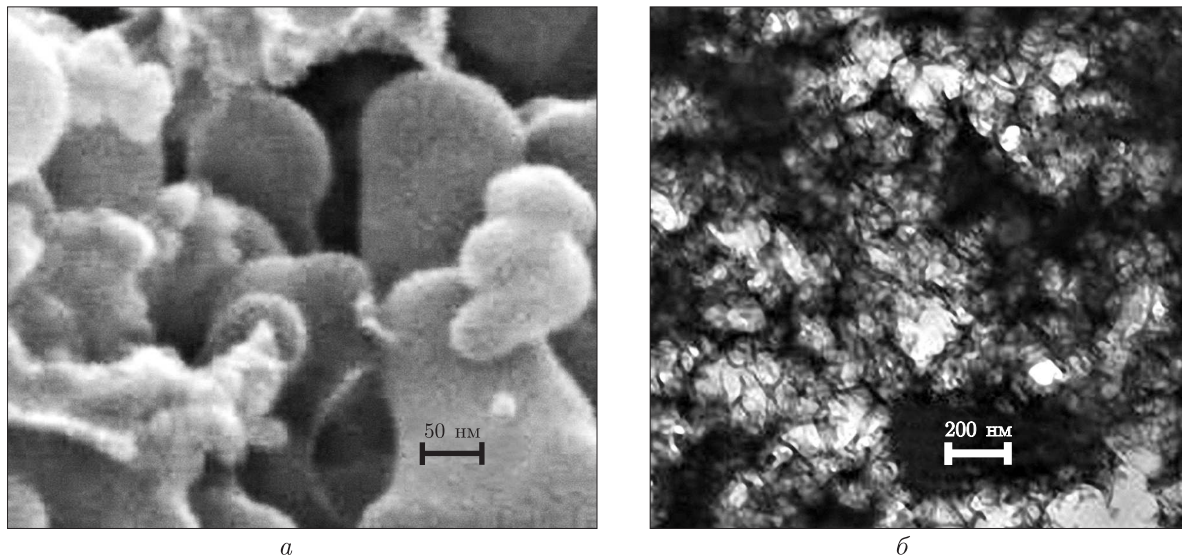


Рис. 3. Мікрофотографії зовнішнього вигляду вуглецевмісного композиту — продукту карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 (а) та структури вуглецю, утвореного в порах композиту(б) при співвідношенні $[\text{NCO}]:[\text{OH}]$ 50 : 1

яскраво вираженою на загальному фоні, як це характерно для аналогічної смуги $\alpha\text{-SiO}_2$. В процесі повторних реєстрацій підсмуга *b* проявлялася більш виражено, як це видно із аналізу рис. 2, *b*, а сама $\text{O}_{K\alpha}$ -смуга за своєю формою все більше наближалась до такої у чистому α -кварці. На наш погляд, такі незначні зміни форми $\text{O}_{K\alpha}$ -смуги об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в процесі повторних реєстрацій пояснюються тим, що частина $\text{O}2p$ -станів π -типу, які локалізовані в енергетичному діапазоні, що відповідає положенню особливості тонкої структури $\text{O}_{K\alpha}$ -смуги, формують хімічний зв'язок між матрицею і складовими продукту карбонізації ТДІ. Такі С–О зв'язки є досить слабкими, як свідчать дані рентгеноспектрального дослідження $\text{O}_{K\alpha}$ -смуги, і розриваються під дією електронного пучка. Мікрофотографії вуглецевмісних композитів — продуктів карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 — наведені на рис. 3, звідки добре видно, що вуглецеві частинки, які утворилися у процесі карбонізації, мають вигляд тонких (до 5 нм) сегментів, за розміром не більше 100 нм, які мають між собою вуглецеві зчеплення у вигляді нанокластерів, котрі можуть під дією електронного пучка дифундувати, втративши зв'язок з матрицею [11].

Для композиту, отриманого шляхом карбонізації ТДІ в матриці діоксиду кремнію, були досліджені рентгеновські фотоелектронні спектри (РФС) внутрішніх $\text{C}1s$ -електронів. Як видно із рис. 4, РФС-спектр внутрішніх $\text{C}1s$ -електронів є комплексним і його деконволюція за методом синтезу кривих дає чотири індивідуальних піки. Пік з енергією зв'язку ($E_{\text{зв}}$) $\sim 284,0$ еВ (крива *a* на рис. 4) відповідає атомам вуглецю, що знаходяться у групі С–С, пік з $E_{\text{зв}} \approx 285,0$ еВ (крива *b*) — атомам вуглецю, що зв'язані у групі С–Н, пік з $E_{\text{зв}} \approx 286,2$ еВ (крива *в*) — атомам вуглецю у групі С– NH_x , а широкий пік з $E_{\text{зв}}$ в інтервалі 288,2–288,4 еВ (крива *г*) — атомам вуглецю у групі COO [15].

Таким чином, методом рентгеновської емісійної спектроскопії досліджено електронну структуру вуглецевмісного композиту — продукту карбонізації ТДІ в матриці з діоксиду кремнію. У даному композиті вуглецеве покриття має форму сферичних кластерів, розмір яких не перевищує 100 нм і які зчеплені між собою дрібними нанокластерами. Дослід-

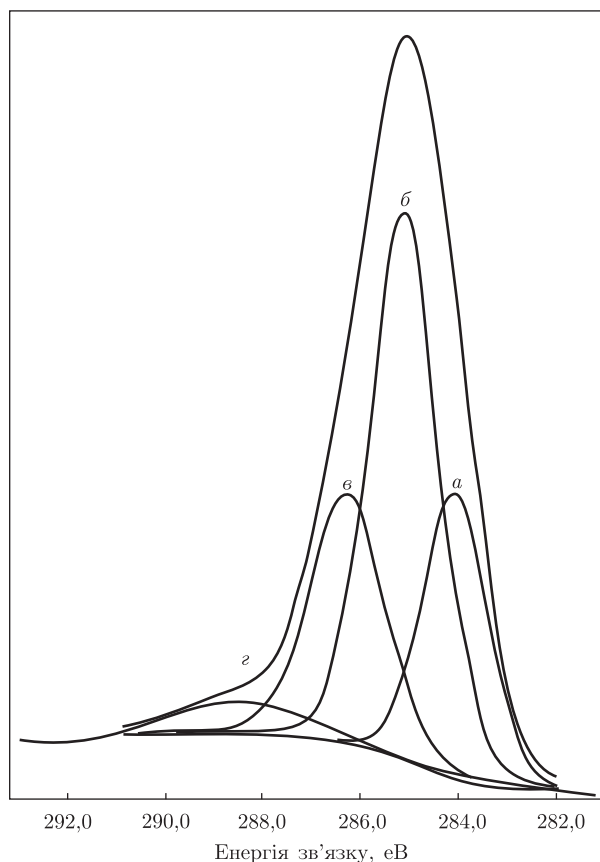


Рис. 4. РФС-спектр C1s-електронів вуглецевмісного композиту — продукту карбонізації ТДІ на матриці діоксиду кремнію

ження композиту із застосуванням методу рентгенівської емісійної спектроскопії показало, що інтенсивність $C_{K\alpha}$ -смуг як поверхневої, так і об'ємної частини досліджуваного зразка монотонно зменшується з кожним наступним записом. Це свідчить про слабкий зв'язок складових вуглецевого покриття у вигляді кластерів між собою та з матрицею. Якісний склад вуглецю на поверхні та в об'ємі зразка різний. Форма $C_{K\alpha}$ -смуги поверхневої частини композиту схожа на таку аналогічної смуги фуллерену C_{60} (із домішками графіту та, можливо, інших вуглецевих матеріалів), тоді як форма $C_{K\alpha}$ -смуги об'ємної частини композиту близька до такої смуги графіту. Поверхня продуктів карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 містить C–C, C–H, C–NH_x та COO групи.

1. Комаров В. С. Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры. – Минск: Беларуская навука, 1997. – 287 с.
2. Солдатов А. П., Родионова И. А., Школьников Е. И. и др. Пироуглеродная модификация композиционных неорганических мембран // Журн. физ. хим. – 2004. – **78**, № 9. – С. 1659–1664.
3. Kyotani T. Synthesis of various types of nano carbons using the template technique // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2006. – **79**, No 9. – P. 1322–1337.
4. Volkov S. V., Ogenko V. M., Dubrovina L. V., Holdun O. V. Solutions of polystyrene as a carbonization precursor for the matrix synthesis of carbon // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / Ed. by T. N. Vesiroglu et al. – Springer, 2007. – P. 521–528.
5. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. – Москва: Мир, 1968. – 470 с.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 1, 2. – Москва: Мир, 1982. – 1128 с.

7. *Липатов Ю. С.* Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наук. думка, 1984. – 344 с.
8. *Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р.* Рентгеновские спектры и химическая связь. – Киев: Наук. думка, 1980. – 420 с.
9. *Курмаев Э. З., Черкашенко В. М., Финкельштейн Л. Д.* Рентгеновские спектры твердых тел. – Москва: Наука, 1988. – 175 с.
10. *Ogenko V. M., Dubrovina L. V., Naboka O. V., Volkov S. V., Dimarchuk V. O., Zaulychny Ya. V., Khyzhun O. Yu.* Electronic structure of carbonic composites, products of carbonization of polyvinylidene fluoride and toluylendiisocyanate in a SiO₂ matrix // Proc. X Intern. Conf. Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2007); Sudak-Crimea-Ukraine, 22–28 September 2007. – P. 472.
11. *Андрієвський В. А.* Термическая стабильность наноматериалов // Усп. химии. – 2002. – **71**, № 10. – С. 967–981.
12. *Брытов И. А., Ромащенко Ю. Н.* Рентгеноспектральное исследование электронного строения окислов кремния и алюминия // Физика твердого тела. – 1978. – **20**, вып. 3. – С. 664–672.
13. *Urch D. S.* Bonding in minerals: the application of PAX (photoelectron and X-ray) spectroscopy to the direct determination of electronic structure // Mineralogical Magazine. – 1989. – **53**. – P. 153–164.
14. *Garvie L. A. J., Pez P., Alvarez J. R., Buseck P. R., Craven A. J., Brydson R.* Bonding in alpha-quartz (SiO₂): A view of the unoccupied states // American Mineralogist. – 2000. – **85**. – P. 732–738.
15. *Okpalugo T. I. T., Parakonstantinou P., Murphy H. et al.* High resolution XPS characterization of chemical functionalized MWCNTs and SWCNTs // Carbon. – 2005. – **43**. – P. 153–161.

*Институт проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ
Институт загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 17.12.2007