

УДК 539.2:543.42:546:641

**В.О. Димарчук¹, В.М. Огенко², О.В. Набока², Л.В. Дубровіна²,
М.В. Карпець¹, Я.В. Зауличний¹, О.Ю. Хижун¹, С.В. Волков²**

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03680, Україна

² Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, м. Київ, 03680, Україна

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА НАНОПОРОШКІВ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ, ОТРИМАНИХ КАРБОНІЗАЦІЄЮ ТОЛУЇЛЕНДІІЗОЦІАНАТУ В МАТРИЦЯХ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ Al_2O_3 ТА SiO_2

Ключові слова: електронна структура, рентгенівська емісійна спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, толуїлендіізоціанат, піровуглець, оксид алюмінію, оксид кремнію

Із застосуванням методів рентгенівської емісійної (РЕС) та фотоелектронної (РФС) спектроскопії досліджено електронну структуру вуглецевих композитів — продуктів карбонізації толуїлендіізоціанату (ТДІ) в матрицях високодисперсних оксидів SiO_2 й Al_2O_3 . Для об'ємної та поверхневої частин продуктів карбонізації ТДІ в матрицях чистого SiO_2 , SiO_2 з поверхнею, модифікованою метильними групами, й Al_2O_3 було досліджено РЕ СК α - й ОК α -смуги, а також РФ-спектри внутрішніх C1s-електронів. Установлено, що СК α -смуги продуктів карбонізації ТДІ в усіх матрицях-прекурсорах, за винятком об'ємної частини зазначених продуктів карбонізації в матриці Al_2O_3 , відповідають аналогічній смугі вуглецевих оніонів. СК α -смугу об'ємної частини продуктів карбонізації в матриці Al_2O_3 можна розглядати як суперпозицію аналогічних смуг фулерену C_{60} та оніонів у співвідношенні 75:25 відповідно. Результати РФС-досліджень свідчать, що в приповерхневих шарах продуктів карбонізації ТДІ в матрицях чистого та модифікованого SiO_2 атоми вуглецю існують у складі груп C=C, C-C, C-NH $_x$ і COO, тоді як зазначені продукти карбонізації в матриці Al_2O_3 містять атоми вуглецю у складі груп C=C, C-C, C-O, C-NH $_x$ і COO.

Вступ

Можливість використання вуглецевих пористих матеріалів як високоефективних сорбентів і каталізаторів зумовлює великий науково-практичний інтерес до вивчення їхніх фізико-хімічних властивостей, зокрема електронної структури [1]. Ці матеріали успішно використовують як молекулярні системи, здатні розділяти суміші газів чи фільтрувати розчини [2]. Вуглецеві пористі матеріали отримують шляхом карбонізації полімерних та органічних прекурсорів. При термічному розкладанні полімерного прекурсора в твердій фазі утворюються різні нанопористі вуглецеві матеріали, наприклад активоване вугілля, молекулярні сита, волокна й т. ін. У процесі карбонізації є можливість регулювати фізико-хімічні ха-

© В.О. ДИМАРЧУК, В.М. ОГЕНКО,
О.В. НАБОКА, Л.В. ДУБРОВІНА,
М.В. КАРПЕЦЬ, Я.В. ЗАУЛИЧНИЙ,
О.Ю. ХИЖУН, С.В. ВОЛКОВ, 2009

рактеристики одержаних нановуглецевих матеріалів. Зазначені властивості визначаються умовами карбонізації, зокрема швидкістю процесу карбонізації, концентрацією прекурсора, наявністю каталізатора тощо. Структура та морфологія вуглецевих наноматеріалів залежать також від просторової орієнтації полімерних ланцюжків. Вибір матриць із різною формою структурних порожнин дає змогу синтезу вуглецевих наноструктур різної морфології й анізотропії [2–5]. З огляду на можливість широкого використання вуглецевих пористих матеріалів виникає зокрема потреба в детальному дослідженні їхньої кристалічної структури та електронної будови.

Метою цієї роботи було дослідження електронної будови вуглецевмісних пористих матеріалів, отриманих карбонізацією толуїлендіізоціанату в матрицях високодисперсних Al_2O_3 і SiO_2 , а також SiO_2 з поверхнею, модифікованою метильними групами.

Експериментальна частина

Для одержання матриць використовували високодисперсні порошки Al_2O_3 ($S_{\text{пт.}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$) та SiO_2 ($S_{\text{пт.}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$). Прекурсором для одержання вуглецю слугувала суміш 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанатів (ТДІ) у співвідношенні 80:20. На першій стадії процесу отримання пористих композитів у компоненти, з яких формується матриця, вводили розчин ТДІ в етилацетаті, що використовували як дисперсійне середовище для одержання гелів. В отриманих таким чином гелях відбувається утворення просторово-структурованої системи, яка складається з полімерно-неорганічних блоків [6, 7]. Із гелів при висушуванні на повітрі за кімнатної температури одержували пористі ксерогелі. На другій стадії здійснювали карбонізацію ксерогелів при $750 \text{ }^\circ\text{C}$ у потці аргону.

Електронну структуру отриманих зразків вивчали методом ультрам'якої рентгенівської спектроскопії. Ультрам'які рентгенівські емісійні $SK\alpha$ - та $OK\alpha$ -смуги, які відображають енергетичний розподіл у досліджуваних

об'єктах електронних станів відповідно $S2p$ - й $O2p$ -симетрії [8, 9], реєстрували за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500 із використанням методики, детально викладеної в роботах [10, 11]. Зокрема при дослідженні $SK\alpha$ - й $OK\alpha$ -смуг продуктів карбонізації ТДІ в матрицях високодисперсних порошків Al_2O_3 і SiO_2 залишковий тиск у робочому об'ємі спектрометра, який було обладнано безмасляною системою відкачування, становив 5×10^{-6} Па. Як диспергуючий елемент використовували дифракційні ґрати (600 штрих./мм) із радіусом кривизни 6026 мм. Режим роботи рентгенівської трубки спектрометра РСМ-500 при дослідженні рентгенівських емісійних $SK\alpha$ - й $OK\alpha$ -смуг вибирали таким чином: прискорювальна напруга $U_a = 5,0 \text{ кВ}$, анодний струм $I_a = 1,5 \text{ мА}$. Рентгенівські кванти реєстрували за допомогою вторинного електронного помножувача ВЕУ-6 із фотокатодом із CsI. Зразки втирали в мідний анод, який охолоджували проточною водою.

Для реєстрації рентгенівських фотоелектронних спектрів використовували електронний спектрометр "Series 800 XPS Kratos Analytical" із немонохроматизованим рентгенівським джерелом $MgK\alpha$ -випромінювання ($h\nu = 1253,6 \text{ еВ}$). Досліджувані зразки у вигляді порошку наносили на спеціальну підкладку [12].

Методика атестації досліджуваних зразків за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу цілком відповідає тій, яку викладено в роботах [13, 14]. Зауважмо лише, що для рентгеноструктурних досліджень продуктів карбонізації ТДІ в матрицях високодисперсних порошків Al_2O_3 та SiO_2 використовували дифрактометр ДРОН-УМ1 із застосуванням монохроматизованого $CuK\alpha$ -випромінювання. Як монохроматор слугував монокристал графіту [13]. Рентгеноструктурні дослідження здійснювали в діапазонах $2\theta = 8\text{--}68^\circ$ та $2\theta = 8\text{--}95^\circ$ для продуктів карбонізації ТДІ в матрицях високодисперсних порошків відповідно SiO_2 й Al_2O_3 (крок сканування $0,05^\circ$; час експозиції становив 5 с у кожній точці досліджуваного діапазону 2θ).

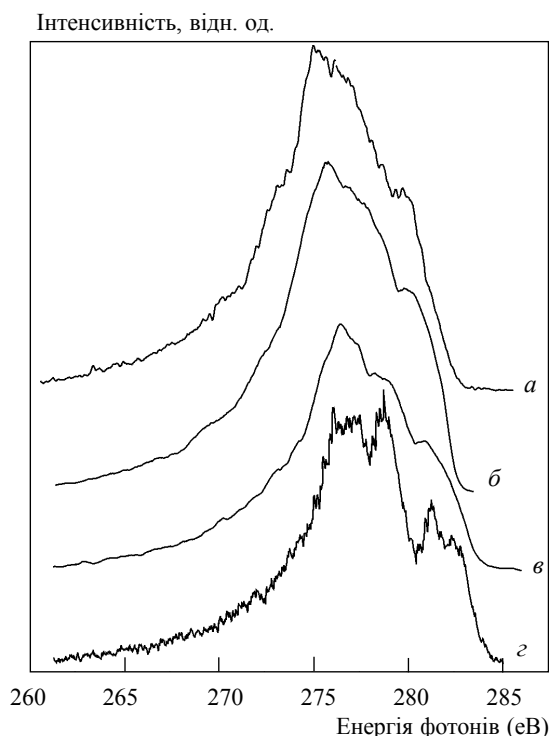
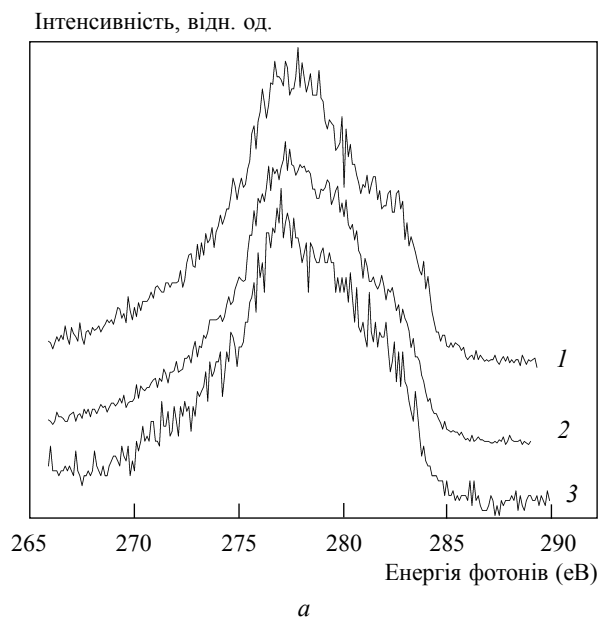


Рис. 1. Рентгенівські емісійні СК α -смуги оніонів (а), графіту (б), нанотрубки діаметром 20 нм (в) та фулерену C₆₀ (г)



Результати та обговорення їх

Як уже було зазначено раніше, ми використовували як прекурсор карбонізації кожного з отриманих нами зразків суміш 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанату. При цьому використовували різні оксидні матриці. Вибір оксидних матриць, зумовлений можливістю регулювання розподілу полімера-прекурсора в матриці, впливає таким чином на структуру новоутвореного піровуглецю. Використання різних матриць високодисперсних порошоків (чистий SiO₂, SiO₂ з поверхнею, модифікованою метильними групами, Al₂O₃) дає змогу встановити вплив типу матриці на електронну структуру синтезованих матеріалів та на їхні фізико-хімічні властивості.

Зауважмо, що поверхневий шар кожного з отриманих нами зразків мав характерний металічний блиск. При цьому об'ємна частина кожного з них візуально відрізнялася від поверхні. Причиною зазначеної відмінності могли стати неоднакові умови, в яких перебували матеріали при карбонізації. Поверхнева частина могла реагувати з незначними домішками кисню, присутнього в аргонівій атмосфері, де здійснювали карбонізацію. Окрім того, поверх-

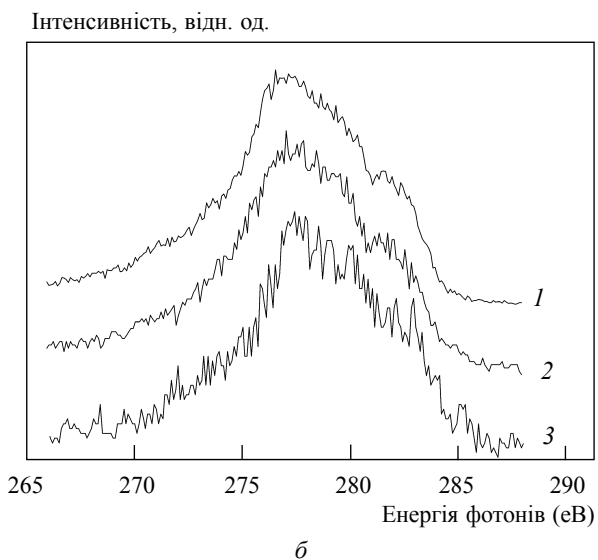


Рис. 2. Рентгенівські емісійні СК α -смуги продуктів карбонізації ТДІ у матриці чистого SiO₂ (1), діоксиду кремнію з модифікованою метильними групами поверхнею (2), Al₂O₃ (3) (а — поверхнева, б — об'ємна частина зразків)

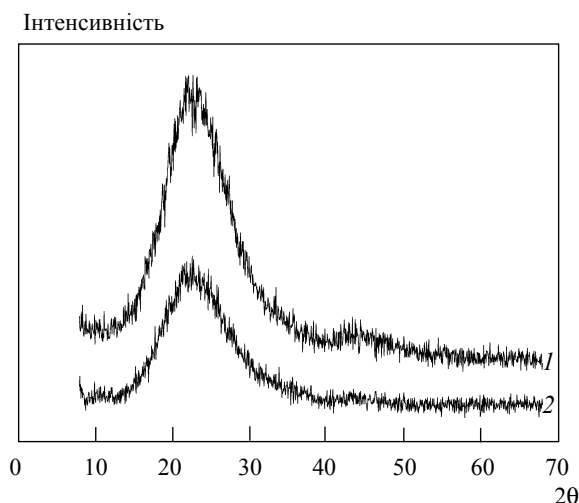


Рис. 3. Рентгенівський дифракційний спектр об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ у матриці SiO_2 з поверхнею, модифікованою метильними групами (1), та в матриці з чистого діоксиду SiO_2 (2)

нева та об'ємна частини кожного зразка перебували не в ідентичних температурних умовах. Набір зазначених чинників міг призвести до формування різних типів наноструктур на поверхні та в об'ємі отриманих зразків. Електронну структуру поверхневої та об'ємної частин кожного зразка досліджували окремо з огляду на можливу відмінність її для різних частин отриманих матеріалів.

Унаслідок карбонізації використуваних нами високодисперсних матриць-прекурсорів могли утворитися фулерени, оніони, активоване вугілля, вуглецеві нанотрубки, молекулярні сита, волокна тощо [1]. Тому для порівняння (з метою ідентифікації одержаних нами зразків) попередньо досліджували в тих самих експериментальних умовах рентгенівські емісійні $\text{СК}\alpha$ -смуги найтипівіших представників нановуглецевих матеріалів — фулерену C_{60} , оніонів, графіту та нанотрубок (рис. 1). Окрім цього, беручи до уваги склад оксидних матриць, ми попередньо дослідили $\text{ОК}\alpha$ -смуги α - SiO_2 й α - та γ -модифікацій Al_2O_3 , а також гідроксиду $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Результати дослідження рентгенівських емісійних $\text{СК}\alpha$ -смуг об'ємної та поверхневої частин продуктів карбонізації ТДІ у вибраних нами матрицях-прекурсорах наведено на рис. 2. Вид-

но, що форми рентгенівської емісійної $\text{СК}\alpha$ -смуги продуктів карбонізації ТДІ в матрицях SiO_2 та SiO_2 з модифікованою метильними групами поверхнею за формою та енергетичним положенням основних особливостей тонкої структури відповідають аналогічній смугі оніонів (пор. рис. 1 та рис. 2 (а)). Наявність оніонів у зразках підтверджують також дані рентгеноструктурного дослідження. Форма рентгенівського дифракційного спектра продуктів карбонізації ТДІ в різних матрицях SiO_2 відповідає формі такого ж спектра оніонів [15, 16]. Дифрактограми об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в різних матрицях SiO_2 наведено на рис. 3 (для поверхневої частини зразків картина аналогічна). Як видно з рис. 3, для дифрактограм обох матеріалів із матрицями SiO_2 характерним є наявність піка в області малих кутів 2θ ($\sim 23^\circ$). Згідно з результатами Сміта та ін. [17], вуглецевмісне покриття продуктів карбонізації в досліджуваних матрицях SiO_2 можна подати у вигляді графенових листів, де атоми вуглецю поряд із гексагонами формують пентагони. Це спричиняє утворення викривлених фрагментів, що нагадують фулерени за своєю структурою. Формування таких структур дуже ймовірно при карбонізації органічних прекурсорів [17].

Рентгенівська емісійна $\text{СК}\alpha$ -смуга поверхневої частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 за своєю формою та енергетичним положенням особливостей тонкої структури відповідає $\text{СК}\alpha$ -смугі оніонів. Як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу (рис. 4), поверхнева частина продуктів карбонізації в матриці Al_2O_3 містить оніони, хоча на дифракційній картині спостерігаються також рефлекси від матриці-прекурсора γ - Al_2O_3 .

Слід зазначити, що при дослідженні $\text{СК}\alpha$ -смуг поверхневих частин продуктів карбонізації ТДІ в матрицях SiO_2 та SiO_2 з модифікованою метильними групами поверхнею спостерігалася незначне зменшення інтенсивності при кожному наступному записі форми $\text{СК}\alpha$ -смуги. Інтенсивність та форма рентгенівської емісійної $\text{СК}\alpha$ -смуги поверхневої частини продуктів карбонізації ТДІ з матрицею Al_2O_3 залишалися незмінними впродовж чотирьох-п'яти повтор-

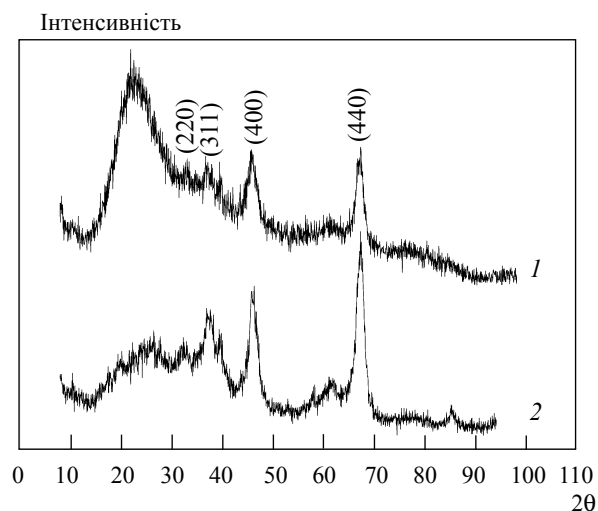


Рис. 4. Рентгенівські дифракційні спектри поверхневої (1) та об'ємної (2) частин продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 (зарєєстровані рефлекси свідчать про присутність у зразках кристалічної фази оксиду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

них реєстрацій смуги, необхідних для усереднення отриманих результатів.

На рис. 2 (б) наведено результати реєстрації рентгенівських емісійних $\text{СК}\alpha$ -смуг об'ємних частин продуктів карбонізації ТДІ досліджуваних матриць-прекурсорів. Смуга об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 з поверхнею, модифікованою метильними групами, виявилася ідентичною аналогічній смузі поверхневої частини продуктів у цій самій матриці (рис. 2 (б)). Із порівняння смуг, наведених на рис. 1 та рис. 2 (б), видно, що форма та енергетичне положення особливостей тонкої структури $\text{СК}\alpha$ -смуги продуктів карбонізації ТДІ в матриці з чистого SiO_2 дуже близькі до характеристик аналогічної смуги оніона. Форму $\text{СК}\alpha$ -смуги зразка з матрицею Al_2O_3 , навпаки, можна розглядати як суперпозицію аналогічних смуг фулерену C_{60} з незначними домішками оніонів. На основі результатів дослідження рентгенівських емісійних $\text{СК}\alpha$ -смуг різноманітних вуглецевих матеріалів у роботі [18] було розроблено математичну модель (із підгінними коефіцієнтами), яка давала змогу теоретично одержувати форму $\text{СК}\alpha$ -смуги в продуктах карбонізації полімерних та органічних прекурсорів як резуль-

тат суперпозиції смуг вуглецевих матеріалів. Найкраще форма змодельованої таким чином теоретичної $\text{СК}\alpha$ -смуги збігається з експериментальною для об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 в разі суперпозиції відповідних смуг фулерену C_{60} та оніона у співвідношенні 75:25 відповідно. Ці дані добре узгоджуються із рентгеноструктурними даними, отриманими для об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 (рис. 4). Як видно із рис. 4, відносна інтенсивність піка в діапазоні малих кутів 2θ , яка свідчить про присутність оніонів, на дифрактограмі об'ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 є суттєво меншою порівняно з інтенсивністю аналогічного піка на дифрактограмі поверхневої частини продуктів карбонізації ТДІ в зазначеній матриці. Натомість наявність фулеренів у досліджуваних нами зразках, як відомо [15, 16], не реєструється за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу.

Як і у випадку поверхневих частин продуктів карбонізації ТДІ, $\text{СК}\alpha$ -смуга об'ємних частин продуктів карбонізації ТДІ в матрицях SiO_2 та SiO_2 з модифікованою метильними групами поверхнею поступово зменшує свою інтенсивність при послідовних реєстраціях. Інтенсивність $\text{СК}\alpha$ -смуги продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 залишалася стабільною в процесі багаторазових реєстрацій.

Результати дослідження рентгенівських емісійних $\text{ОК}\alpha$ -смуг як поверхневої, так і об'ємної частин продуктів карбонізації ТДІ в матриці із SiO_2 свідчать про їхню подібність до аналогічної смуги чистого α -кварцу [19, 20]. Про таку подібність можна говорити на підставі наявності в $\text{ОК}\alpha$ -смугах характерних для α -кварцу підсмуг. Особливості "а" та "b" $\text{ОК}\alpha$ -смуги в чистому $\alpha\text{-SiO}_2$ відповідають зв'язувальним $\text{O}2p\text{-Si}3s\text{-}$ та $\text{O}2p\text{-Si}3p\text{-}$ станам, які формують у даному діоксиді σ -зв'язки [20]. Особливість "с" $\text{ОК}\alpha$ -смуги свідчить про наявність в $\alpha\text{-SiO}_2$ π -зв'язків $2p$ -станів кисню з валентними $\text{Si}3s\text{-}$ та $\text{Si}3d\text{-}$ станами, а головний максимум "d" смуги формується за рахунок незв'язувальних $\text{O}2p$ -станів. Форма рентгенівської $\text{ОК}\alpha$ -смуги емісії для об'ємної частини

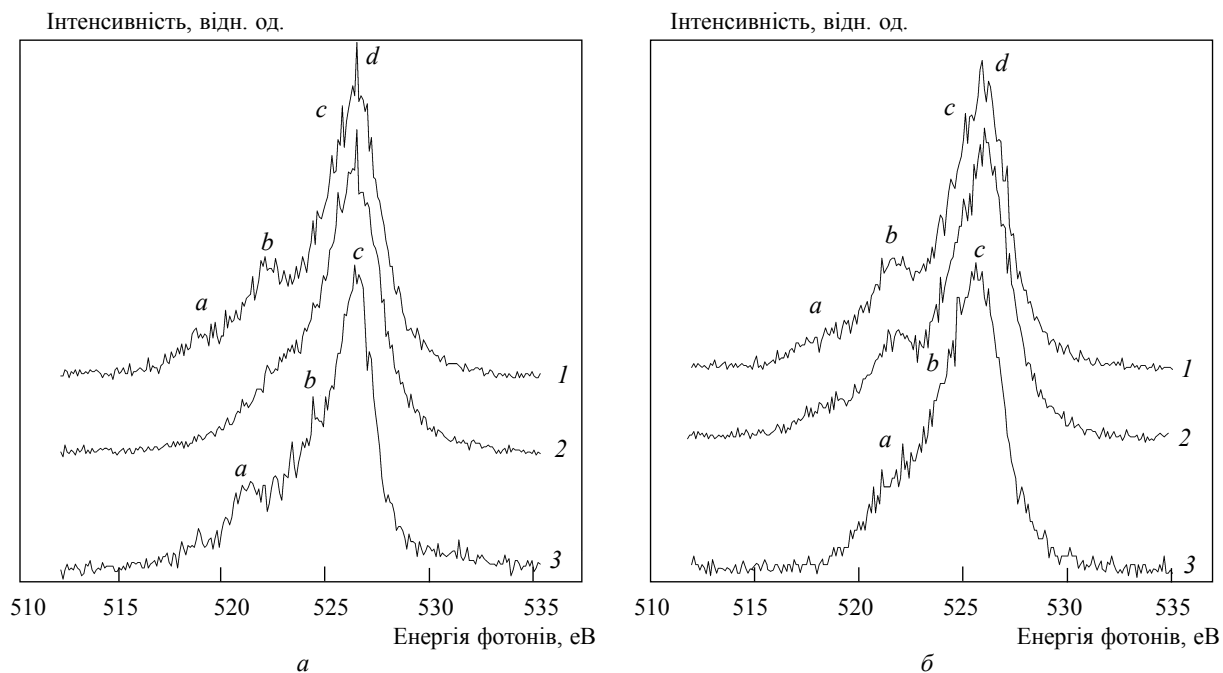


Рис. 5. Рентгенівські емісійні ОК α -смуги продуктів карбонізації ТДІ в матрицях SiO₂ (1), SiO₂ з модифікованою метильними групами поверхнею (2), Al₂O₃ (3) (а — поверхнева, б — об’ємна частина зразків)

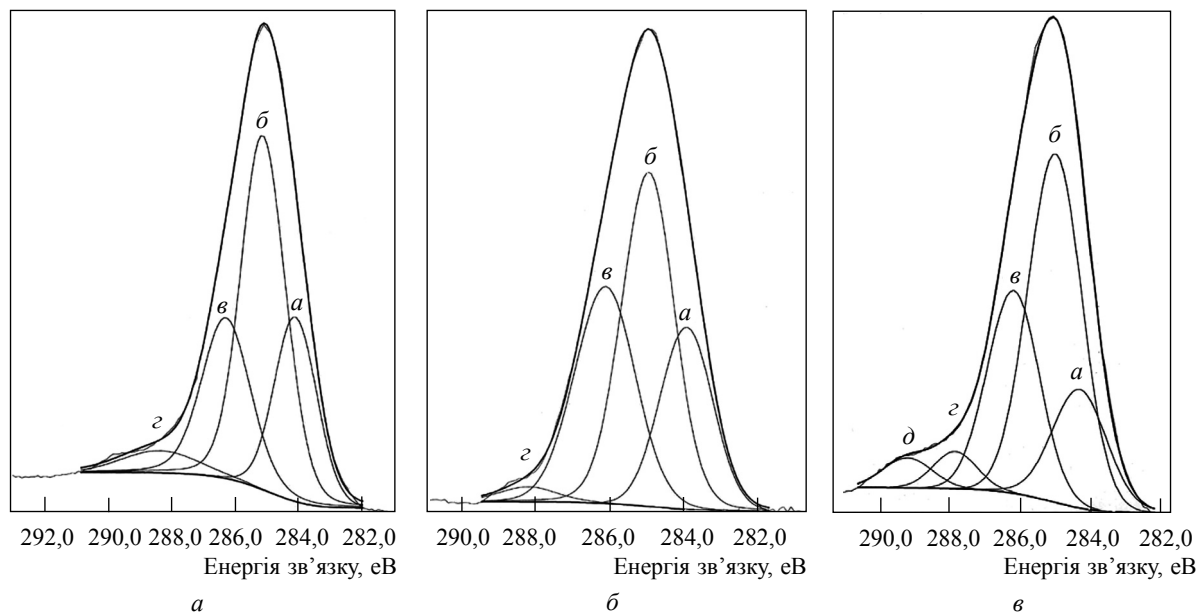


Рис. 6. Рентгенівські фотоелектронні спектри внутрішніх C1s-електронів продуктів карбонізації ТДІ в матриці SiO₂ (а), SiO₂ з модифікованою метильними групами поверхнею (б) та Al₂O₃ (в)

продуктів карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 з модифікованою метильними групами поверхнею також близька до аналогічної смуги чистого $\alpha\text{-SiO}_2$ (рис. 5 (б)). Однак, як видно з рис. 5 (а), ОК α -смуга для поверхневої частини продуктів карбонізації ТДІ в модифікованій матриці SiO_2 дещо відрізняється за своєю формою від аналогічної смуги чистого α -кварцу. Зокрема у вищезазначених продуктах карбонізації ТДІ особливість “а” ОК α -смуги відсутня, а особливості “b” та “c” не так яскраво виражено, як це спостерігається на аналогічних смугах продуктів карбонізації ТДІ в матриці SiO_2 (рис. 5) та в чистому $\alpha\text{-SiO}_2$ [19, 20].

Рентгенівська емісійна ОК α -смуга поверхневої частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 за своєю формою та енергетичним положенням особливостей тонкої структури відповідає аналогічній смузі гідроксиду $\text{Al}(\text{OH})_3$, а смуга для об’ємної частини близька до смуги в оксиді $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Як встановлено авторами роботи [19], низькоенергетична особливість “а” ОК α -смуги в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (як, до речі, і в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$) формується 2p-станами кисню, що утворюють σ -зв’язки з Al3s- та Al3p-станами, а особливість “b” — O2p-станами, які утворюють слабозв’язувальні π -зв’язки з Al3d-станами. Пік “c” ОК α -смуги оксиду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ утворено внесками незв’язувальних O2p-станів [19]. Варто зауважити, що напівширина ОК α -смуги об’ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 на $0,5 \pm 0,1$ еВ перевищує таку саму характеристику смуги поверхневої частини зазначених продуктів карбонізації в цій матриці. Причина цього явища наразі невідома. У процесі повторних реєстрацій інтенсивність рентгенівських емісійних ОК α -смуг продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 залишалася надзвичайно стабільною.

Результати дослідження РФС-спектрів внутрішніх C1s-електронів у продуктах карбонізації ТДІ в матрицях SiO_2 , SiO_2 з модифікованою поверхнею та Al_2O_3 наведено на рис. 6. Кожен із отриманих спектрів виявився комплексним, тому, використовуючи метод синтезу кривих [21], ми провели деконволюцію отриманих РФС-спектрів внутрішніх C1s-електронів. З ог-

ляду на результати розкладання РФС-спектрів у вуглецевих матеріалах на індивідуальні піки за зазначеним методом можна підтвердити існування атомів вуглецю (у складі груп C=C, C-C, C-NH_x та COO) в продуктах карбонізації ТДІ з матрицею чистого діоксиду кремнію та SiO_2 , поверхню якого було модифіковано метильними групами (рис. 6 (а) та 6 (б), криві а-г). У результаті деконволюції РФС спектра C1s-електронів продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 було одержано п’ять індивідуальних піків, що відповідають наявності атомів вуглецю у складі груп C=C, C-C, C-O, C-NH_x та COO (рис. 6 (в), криві а-д).

Висновки

Результати даних рентгеноспектральних досліджень свідчать про те, що СК α -смуга емісії об’ємної та поверхневої частин продуктів карбонізації ТДІ в матрицях високодисперсних порошків чистого діоксиду кремнію й SiO_2 з модифікованою метильними групами поверхнею за формою та енергетичним положенням основних особливостей тонкої структури близька до аналогічної смуги вуглецевих оніонів, тоді як ОК α -смуга відповідає такій у чистому $\alpha\text{-SiO}_2$. Рентгенівські емісійні СК α - й ОК α -смуги поверхневої частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 відповідають таким відповідно у вуглецевих оніонах та $\text{Al}(\text{OH})_3$. СК α -смугу об’ємної частини продуктів карбонізації ТДІ в матриці оксиду алюмінію можна розглядати як суперпозицію аналогічних смуг фулерену C_{60} та оніона у співвідношенні 75:25 відповідно, тоді як ОК α -смуга зазначених продуктів карбонізації відповідає такій в оксиді $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для продуктів карбонізації ТДІ в матрицях SiO_2 та SiO_2 з модифікованою метильними групами поверхнею характерний слабший зв’язок композиту й матриці порівняно з аналогічними продуктами карбонізації в матриці Al_2O_3 . У приповерхневих шарах продуктів карбонізації ТДІ в матрицях чистого SiO_2 та діоксиду кремнію з модифікованою метильними групами поверхнею атоми вуглецю існують у складі груп C=C, C-C, C-NH_x та COO, натомість у таких самих продуктах

карбонізації в матриці Al_2O_3 — у складі груп $C=C$, $C-C$, $C-O$, $C-NH_x$ та COO .

С применением методов рентгеновской эмиссионной (РЭС) и фотоэлектронной (РФС) спектроскопии исследована электронная структура углеродных композитов — продуктов карбонизации толулендиизоцианата (ТДИ) в матрицах высокодисперсных оксидов SiO_2 и Al_2O_3 . Для объемной и поверхностной частей продуктов карбонизации ТДИ в матрицах чистого SiO_2 , SiO_2 с поверхностью, модифицированной метильными группами, и Al_2O_3 были исследованы РЭ СК α - и ОК α -полосы, а также РФ-спектры внутренних C1s-электронов. Установлено, что СК α -полосы продуктов карбонизации ТДИ во всех матрицах-прекурсорах, за исключением объемной части указанных продуктов карбонизации в матрице Al_2O_3 , соответствуют аналогичной полосе углеродных ионов. СК α -полосу объемной части указанных продуктов карбонизации в матрице Al_2O_3 можно рассматривать как суперпозицию аналогичных полос фуллерена C_{60} и ионов в соотношении 75:25 соответственно. Результаты РФС-исследований свидетельствуют о том, что в поверхностных слоях продуктов карбонизации ТДИ в матрицах чистого и модифицированного SiO_2 атомы углерода существуют в составе групп $C=C$, $C-C$, $C-NH_x$ и COO , в то время как указанные продукты карбонизации в матрице Al_2O_3 содержат атомы углерода в составе групп $C=C$, $C-C$, $C-O$, $C-NH_x$ и COO .

Ключевые слова: электронная структура, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, толулендиизоцианат, пироуглерод, оксид алюминия, оксид кремния

The methods of X-ray emission spectroscopy (XES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) have been used to study the electronic structure of carbon composites, products of tolylene-diisocyanate (TDI) carbonization in high-dispersion Al_2O_3 and SiO_2 matrices. For volume and surface parts of products of TDI carbonization in matrices of pure SiO_2 , SiO_2 with surface modified by methyl groups and of Al_2O_3 , the XE СК α and ОК α bands as well as the XP spectra of C1s core-level electrons have been derived. It has been established that the СК α bands of products of TDI carbonization in all the matrices-precursors, except of the volume part of the carbonization products in an Al_2O_3 matrix, correspond to the band of carbon anions. The СК α band of the volume part of products of TDI carbonization in an Al_2O_3 matrix can be viewed as a superposition of the bands of fullerene C_{60} and anions in the ratio 75 to 25 respectively. The present XPS results indicate that in the near-surface region of products of TDI carbonization in matrices of pure SiO_2 and SiO_2 with surface modified by methyl groups, carbon atoms belong to the $C=C$, $C-C$, $C-NH_x$ and COO groups, while the mentioned carbonization products in an Al_2O_3 matrix contain carbon atoms belonging to the $C=C$, $C-C$, $C-O$, $C-NH_x$ and COO groups.

Key words: electronic structure, X-ray emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, tolylene-diisocyanate, pyrolytic carbon, aluminium oxide, silicon oxide

1. Carbon-Loaded Porous Composites Produced by Matrix Carbonization of Poly (vinylidene fluoride) / Dubrovina L.V., Ogenko V.M., Naboka O.V. et al. // Inorg. Mater. — 2008. — 44, № 7. — P. 697–704.
2. Комаров В.С. Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры. — Минск: Беларуская навука, 1997. — 287 с.
3. Пироуглеродная модификация композиционных неорганических мембран / Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др. // Журн. физ. хим. — 2004. — 78, № 9. — С. 1659–1664.
4. Kyotani T. Synthesis of various types of nano carbons using the template technique // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2006. — 79, № 9. — P. 1322–1337.
5. Solutions of polystyrene as a carbonization precursor for the matrix synthesis of carbon / Volkov S.V., Ogenko V.M., Dubrovina L.V., Holdun O.V. / Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials / Ed. by T.N. Vesiroglu et al. — Dordrecht: Springer, 2007. — P. 521–528.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 т. — М.: Мир, 1982. — 1128 с.
7. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. — К.: Наукова думка, 1984. — 344 с.
8. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. — К.: Наукова думка, 1980. — 420 с.
9. Курмаев Э.З., Черкашенко В.М., Финкельштейн Л.Д. Рентгеновские спектры твердых тел. — М.: Наука, 1988. — 175 с.
10. Khyzhun O.Yu. XPS, XES, and XAS studies of the electronic structure of substoichiometric cubic TaC_x and hexagonal Ta_3C_2 carbides // J. Alloys Compd. — 1997. — Vol. 259. — P. 47–58.
11. Khyzhun O.Yu., Solonin Yu.M., Dobrovolsky V.D. Electronic structure of hexagonal tungsten trioxide: XPS, XES, and XAS studies // J. Alloys Compd. — 2001. — 320. — P. 1–6.
12. An X-ray Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Tolylene-diisocyanate Carbonization Products in an Al_2O_3 Matrix / Dymarchuk V.O., Ogenko V.M., Naboka O.V. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. (in press).
13. The influence of Zr alloying on the structure and properties of Al_3Ti / Karpets M.V., Milman Yu.V., Barabash O.M. et al. // Intermetallics. — 2003. — 11, № 3. — P. 241–249.
14. Khyzhun O.Yu., Karpets M.V., Sinelnichenko O.K. Electronic Structure of the 4H(b)- $NbSe_2$ and 3R- $MoSe_2$ Polymorphous Forms as Studied by the XPS and XES

- Methods // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* — 2006. — 28, № 11. — P. 1451–1470.
15. *Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy* / Mykhaylyk O.O., Solonin Yu.M., Batchelder D.N., Brydson R. // *J. Appl. Phys.* — 2005. — 97, № 7. — P. 074302.
 16. *Звезда С.С.* Рентгеноспектральне дослідження особливостей електронної структури вуглецевих наноматеріалів: Дис. ... канд. фіз.-мат. наук / НАН України, Ін-т проблем матеріалознавства. — К., 2006. — 170 с.
 17. *Smith M.A., Foley H.C., Lobo R.F.* A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon // *Carbon.* — 2004. — 42. — P. 2041–2048.
 18. *Електронна структура продуктів карбонізації толуїлендіізоціанату у матриці Al_2O_3* / Димарчук В.О., Огенко В.М., Набока О.В. та ін. // *Наук. вісник Волин. націон. ун-ту ім. Лесі Українки.* — 2008. — № 9. — С. 28–34.
 19. *Брытов И.А., Ромащенко Ю.Н.* Рентгеноспектральное исследование электронного строения окислов кремния и алюминия // *ФТТ.* — 1978. — 20, вып. 3. — С. 664–672.
 20. *Comparison of the O Ka x-ray emission bands in micro- and mesoporous silica materials and in a-quartz* / Khyzhun O.Yu., Strunskus T., Woll Ch. Net al. // *J. Chem. Phys.* — 2008. — 129. — P. 084711-1–084711-9.
 21. *High resolution XPS characterization of chemical functionalized MWCNTs and SWCNTs* / Okpalugo T.I.T., Papakonstantinou P., Murphy H. et al. // *Carbon.* — 2005. — 43. — P. 153–161.