

02

Рентгеноспектральные исследования межфазного взаимодействия в нанокompозите $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$

© В.А. Шматко¹, А.А. Ульянкина², Н.В. Смирнова², Г.Э. Яловега^{1,¶}

¹ Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
346428 Новочеркасск, Россия

¶ e-mail: yalovega1968@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2017 г.

В окончательной редакции 12.12.2017 г.

Представлены результаты комплексного исследования межфазного взаимодействия наноструктурированного CuO_x и многостенных углеродных нанотрубок (MWCNTs) в нанокompозите $\text{CuO}_x/\text{MWCNT}$ методами рентгеновской спектроскопии поглощения (XANES, NEXAFS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с использованием синхротронного излучения. Установлено, что наноструктурированный CuO_x в нанокompозите $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ образован преимущественно CuO и представляет собой равномерно диспергированные по массиву нанотрубок чешуйчатобразные частицы размером 200–500 nm. На межфазных границах нанокompозита наблюдается химическое взаимодействие CuO_x и нанотрубок с образованием ковалентных углерод-кислородных связей, не приводящее к значительной деструкции внешних слоев углеродных нанотрубок.

DOI: 10.21883/OS.2018.04.45744.168-17

Введение

Создание и исследование нанокompозитных материалов, содержащих различные 3d-металлы или их оксиды, диспергированные в углеродной матрице, вызывает повышенный интерес вследствие перспектив их применения в различных областях. Материалы такого вида используются в источниках тока [1,2], сенсорных устройствах [3], катализаторах [4–6]. Углеродные нанотрубки, обладая высокой механической прочностью, регулируемой электрической проводимостью и развитой пористой структурой, являются превосходным материалом для применения в качестве матрицы при создании нанокompозитных материалов с высокой сорбционной способностью. Электропроводность наночастиц 3d-металлов или их оксидов возможно регулировать изменением морфологии, химического состава или кристаллической структуры [7]. Таким образом, сочетание наноструктурированных металлооксидных и углеродных компонент, в частности оксидов меди с многостенными углеродными нанотрубками (MWCNTs), позволяет получить композиты с улучшенными характеристиками [8]. Физико-химические свойства композитного материала во многом зависят как от морфологии, фазового состава составляющих композита, так и от природы взаимодействия металлооксидной составляющей с матрицей [9]. Взаимодействие между многостенными углеродными нанотрубками и оксидами металлов может приводить к изменению локальной атомной и электронной структуры обоих компонент нанокompозита. Тип взаимодействия между оксидами металлов и стенками MWCNTs (физический или химический) влияет на физико-химические

свойства композита в целом. Так, образование химической связи между наноразмерными металлооксидными частицами и углеродными трубками в гибридных материалах значительно повышает перенос заряда в электродах по сравнению с чистыми наночастицами, что указывает на перенос электронов от кислорода к металлу в таких материалах [2]. Эти результаты подтверждают, что взаимодействие между компонентами композита может существенно повлиять на функциональную активность материалов.

Уникальными методами, позволяющими исследовать особенности химической связи между атомами наноструктурированных оксидов и атомами углерода нанотрубок являются рентгеноспектральные методы: спектроскопия рентгеновского поглощения в ближней области (NEXAFS, XANES) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS). Применение спектроскопических методов высокого разрешения позволяет получить информацию об особенностях атомного и электронного строения нанокompозитов, типе химического взаимодействия их составляющих [10–14].

Целью настоящей работы являлось исследование межфазного взаимодействия медьоксидной и углеродной составляющих при формировании $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ методами XANES и XPS, а также особенностей морфологии, локальной атомной и электронной структуры нанокompозита.

Эксперимент

Образцы нанокompозитов $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ и наночастиц CuO_x были синтезированы методом, основанным

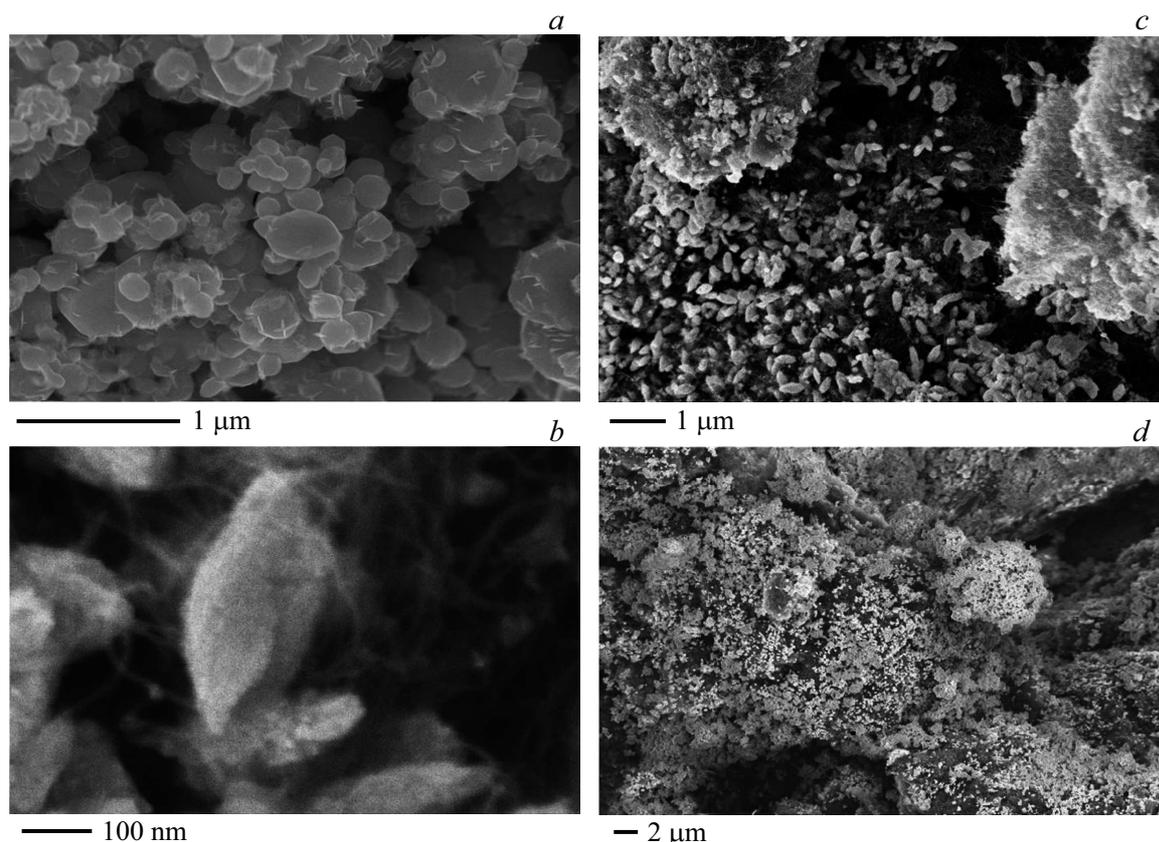


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц CuO_x (a), нанокompозита $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ в размерных шкалах: 100 nm (b), 1 μm (a, c), 2 μm (d).

на электрохимическом окислении и диспергировании металла при наложении импульсного переменного тока в щелочном растворе [15]. Медные электроды были погружены в водный раствор хлорида натрия с концентрацией 2 mol/L, при которой наблюдалась наибольшая скорость окисления и разрушения меди, а также отсутствовало ее растворение, о чем свидетельствовали результаты рентгенофлуоресцентного анализа растворов после синтеза. Плотность переменного симметричного тока составляла $1.0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, с соотношением амплитуд катодных и анодных импульсов $J_c : J_a = 1 : 1$. При синтезе нанокompозита в раствор добавляли высокоочищенные многостенные углеродные нанотрубки (MWCNTs) с диаметром в диапазоне 7–10 nm, прошедшие дегазацию в атмосфере гелия при температуре 300°C в течение 2 h.

Микрофотографии нанокompозитов $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ и наночастиц CuO_x были получены на микроскопах Supra 25 и LEO 1560 VP (Zeiss) соответственно.

Экспериментальные спектры рентгеновского поглощения NEXAFS $\text{Cu}1s$ и рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) были получены в Российско-Германской лаборатории (RGL) синхротронного центра BESSY II (HZB, Германия, Берлин). Спектры NEXAFS $\text{Cu}1s$ были зарегистрированы в энергетическом интервале

280–320 eV в режиме регистрации полного электронного выхода [16]. Такой режим регистрации позволяет эффективно проводить исследования наноразмерных объектов без их разрушения и модификации и получать информацию об атомно-химическом составе и электронном строении в приповерхностном слое образца [17]. Размер сфокусированного пятна на образце составлял $\sim 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$. Ток в кольце поддерживался $\sim 280 \text{ mA}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры были зарегистрированы с использованием полусферического анализатора Phoebos 150. Измерения проводились в режиме регистрации нормальной фотоэмиссии в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} Torr). Энергия квантов составляла 1030 eV.

Измерения XANES спектров $\text{Cu}1s$ проводились путем регистрации выхода рентгеновской флуоресценции на станции КМС-2 синхротронного центра BESSY II (HZB, Германия, Берлин). Величина щели составила $800 \mu\text{m}$, ток в кольце поддерживался $\sim 280 \text{ mA}$. Размер сфокусированного пятна на образце составлял $\sim 0.2 \times 0.1 \text{ mm}$. Одновременно со спектрами поглощения наночастиц и композитов записывались спектры медной фольги. Обработка спектров (вычитание фона, нормировка) производилась в программе Athena [18].

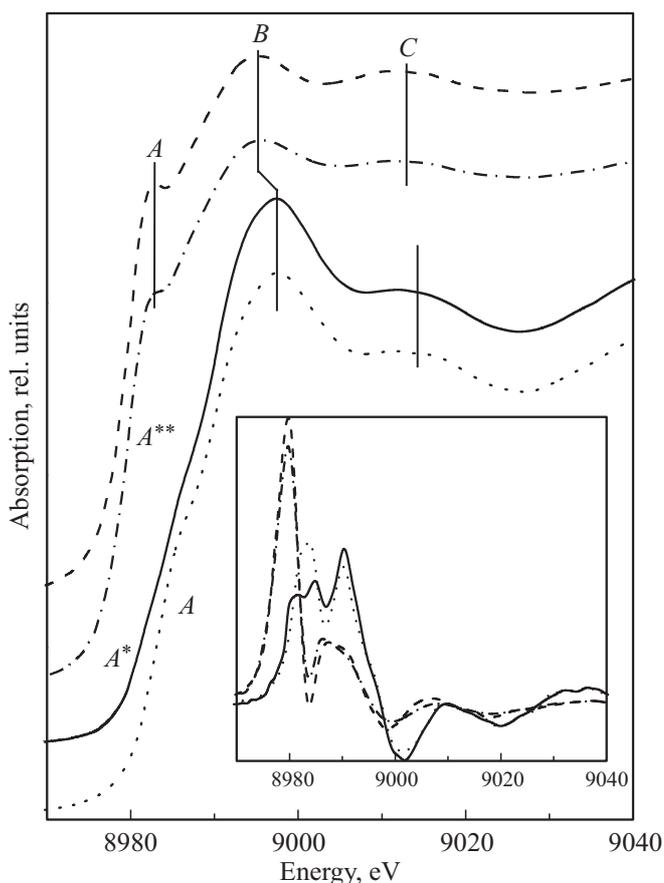


Рис. 2. Спектры XANES $\text{Cu}1s$ -наночастиц CuO_x (штрих-пунктирная линия) и нанокompозита $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ (сплошная линия) в сравнении со стандартными соединениями CuO (пунктир) и Cu_2O (штриховая линия). Вставка — первая производная спектров XANES $\text{Cu}1s$.

Результаты и обсуждения

Результаты анализа нанокompозита $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) приведены на рис. 1, *b, c, d*. Известно, что SEM позволяет оценить морфологию массивных образцов углеродных нанотрубок и композитов на их основе. На микрофотографиях видно, что массив нанотрубок равномерно покрыт многочисленными чешуйчатообразными структурами CuO_x с размерами в диапазоне 200–500 nm. Для сравнения на рис. 1, *a* приведена микрофотография чистых (без добавления нанотрубок) наночастиц CuO_x , полученных при аналогичных условиях синтеза [19]. Видно, что морфология чистых наночастиц CuO_x и наноструктурированного CuO_x в составе композита различается.

На рис. 2 представлены экспериментальные XANES $\text{Cu}1s$ -спектры нанокompозита $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ в сопоставлении со спектрами чистых наночастиц CuO_x и реперных соединений оксидов Cu_2O и CuO . Спектры поглощения $\text{Cu}1s$ обусловлены переходами $1s$ -электронов

меди на свободные $4p$ -состояния. Спектральные особенности A на спектрах оксидов Cu_2O и CuO формируются в результате переходов $1s$ -электронов в зону свободных состояний — $4p\pi$, основной максимум — пик B (белая линия) обусловлен переходами $1s$ в зону свободных состояний $4p\sigma$ [20,21]. Спектр XANES $\text{Cu}1s$ нанокompозита $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ по положению края поглощения, форме, энергетическому положению и интенсивности спектральных особенностей B, C совпадает со спектром оксида меди CuO . Это свидетельствует о том, что наноструктурированный CuO_x , покрывающий нанотрубки, формируется преимущественно двухвалентным оксидом меди CuO . Однако, на кривых первых производных спектров $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ и CuO (вставка на рис. 2) отчетливо видны различия в диапазоне энергий 8980–8990 eV. Они проявляются в расщеплении плеча A в спектре нанокompозита на две слабоинтенсивные особенности A^* и A^{**} и связаны с модификацией зоны $4p\pi$ [20]. Наличие особенности A^* на энергии около 8981 eV позволяет идентифицировать небольшую примесь одновалентных ионов меди [22]. Сдвиг пика A^{**} относительно пика A в спектре CuO на 1 eV говорит о различном переносе заряда медь–кислород в нанокompозите и оксиде.

Кроме того, сопоставление XANES $\text{Cu}1s$ спектров $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ и чистых наночастиц CuO_x говорит об изменении локальной атомной и электронной структуры CuO_x в составе нанокompозита. Так, из рисунка видно, что форма и энергетическое положение всех спектральных особенностей в спектре $\text{Cu}1s$ чистых наночастиц CuO_x говорит о преимущественном содержании одновалентного оксида меди и присутствии небольшой примеси двухвалентных ионов меди в данных образцах [19]. Таким образом, добавление нанотрубок при синтезе $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ приводит к изменению морфологии, локальной атомной и электронной структур наноструктурированного CuO_x при контакте с нанотрубкой. При образовании нанокompозита преимущественное валентное состояние меди изменяется с $1+$ на $2+$.

На рис. 3 представлены NEXAFS спектры $\text{C}1s$ исходных MWCNTs, в сопоставлении со спектром нанокompозита $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$.

Тонкая структура спектров поглощения NEXAFS $\text{C}1s$ формируется в результате разрешенных дипольными правилами отбора переходов $1s$ -электронов атомов углерода в свободные состояния зоны проводимости $2p$. Спектр поглощения углеродных трубок характеризуется наличием двух областей: σ -резонанс—область энергий выше 289 eV, спектральные особенности этой области обусловлены электронными переходами в $2p_{x,y}$ -электронные состояния; π -резонанс—область энергий ~ 285 eV, эта особенность обусловлена электронными переходами в $2p_z$ -состояния. Изменения в области π -резонанса и в межрезонансной области помогают идентифицировать появление новых химических связей при функционализации нанотрубок [23,24].

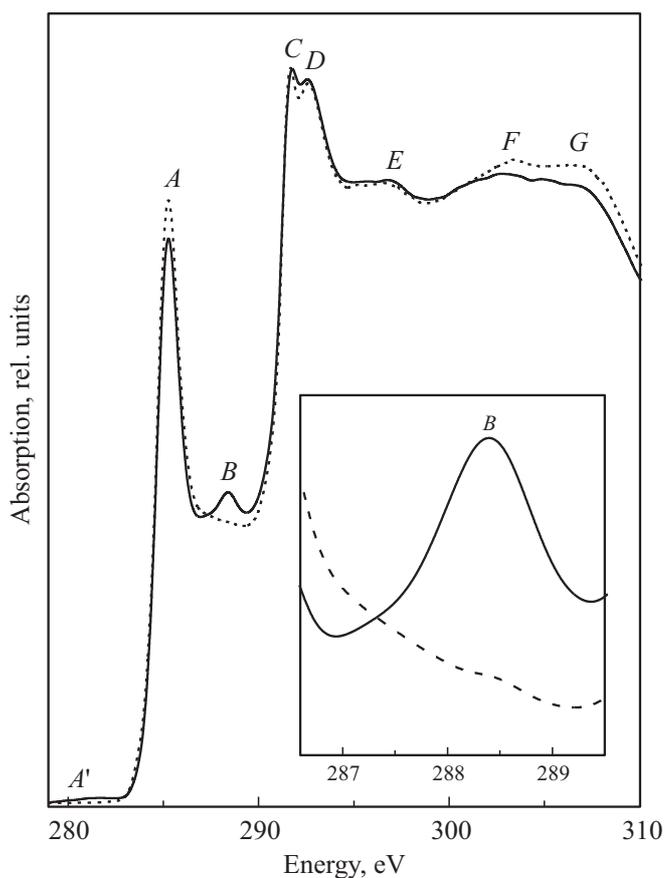


Рис. 3. Спектры $C1s$ NEXAFS нанокompозита $CuO_x/MWCNTs$ (сплошная линия) и исходных нанотрубок MWCNTs (штриховая линия). Вставка — межрезонансная область.

По форме, наличию и энергетическому положению основных спектральных особенностей (пики A , $C-G$) спектры исходных нанотрубок и $CuO_x/MWCNTs$ схожи между собой и согласуются со спектрами MWCNTs, опубликованными ранее [9,23]. В спектрах наблюдается две области: π -резонанс — узкая полоса на энергии 285.3 eV (пик A), обусловленный переходами электронов с $1s$ в свободные $2p_z$ -состояния π^* -симметрии и протяженный σ -резонанс (пики $C-G$), обусловленный переходами $1s$ -электронов в свободные гибридные $2s2p_{x,y}$ -состояния σ^* -симметрии. Из рис. 3 видно, что $C1s$ -спектр нанокompозита сохраняет все основные спектральные особенности (π - и σ -резонансы), характерные для спектра исходных нанотрубок. Это говорит об отсутствии значительного разрушения структуры слоев нанотрубок при формировании нанокompозита [23]. К различиям спектра $CuO_x/MWCNTs$ и спектра исходных MWCNTs следует отнести уменьшение интенсивности π -резонанса (пик A), обусловленное уменьшением плотности свободных $2p_z$ -состояний. Это отражает расходование π -электронов углеродных атомов трубок на образование ковалентных связей с атомами наноструктурированного CuO_x . Вместе с

тем в спектре нанокompозита наблюдается максимум в межрезонансной области (пик B), соответствующий углерод-кислородным химическим связям [23] и обусловленный взаимодействием наноструктурированного CuO_x с MWCNTs [9]. При этом, вероятно, в местах контакта наноструктурированного CuO_x и нанотрубок образуются участки sp^3 -гибридизации. В пользу данного факта говорит и размытие тонкой структуры в области σ -резонанса [25]. Появление в спектре нанокompозита новой слабоинтенсивной особенности в области π -резонанса со стороны низких энергий (~ 281 eV) также указывает на химическое связывание между компонентами нанокompозита путем гибридизации валентных электронных состояний атомов наноструктурированного CuO_x и MWCNTs.

Таким образом, в нанокompозите $CuO_x/MWCNTs$ наблюдается взаимодействие нанотрубок и наноструктурированного CuO_x с образованием ковалентных углерод-кислородных связей.

Взаимодействие наноструктурированного CuO_x с MWCNTs подтверждается и данными XPS анализа. На рис. 4 приведены XPS $C1s$ -линии нанокompозита и мас-

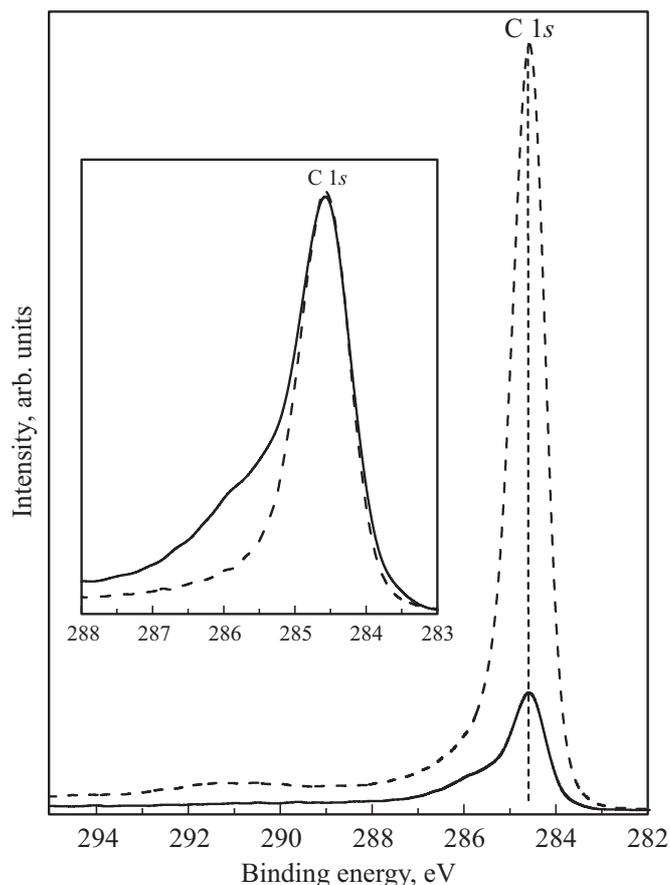


Рис. 4. XPS $C1s$ нанокompозита $CuO_x/MWCNTs$ (сплошная линия) в сопоставлении с исходными трубками MWCNTs (штриховая линия). На вставке для удобства сравнения интенсивность линии $C1s$ $CuO_x/MWCNTs$ увеличена в 6.5 раз.

сива исходных нанотрубок. Уменьшение интенсивности $\text{C}1s$ -линии нанокompозита по сравнению со спектром исходных нанотрубок обусловлено тем, что часть поверхности трубок покрыта наноструктурированным CuO_x . Основной пик при энергии связи 284.4 eV относится к атомам углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, плечи на энергии 285.3, 286.8 eV соответствуют атомам углерода с sp^3 -гибридизацией и атомам углерода, связанными с кислородными атомами. Для наглядности изменений в спектре на вставке рис. 4 показан спектр нанокompозита, нормализованный по интенсивности с основным пиком спектра чистых нанотрубок. Рост плеча со стороны больших энергий связи говорит о росте количества атомов углерода с sp^3 -гибридизацией и обусловлен присутствием хемосорбированных атомов и комплексов. Кроме этого, в спектре композита практически исчезает сателлит $\pi-\pi^*$ на энергии выше 289 eV, который появляется за счет свободных π -электронов и характерен для соединений с sp^2 -гибридизацией. Это также свидетельствует об увеличении доли sp^3 -гибридизованных атомов углерода и снижению концентрации делокализованных π -электронов.

Заключение

Рентгеноспектральными методами XANES, XPS и методом SEM было исследовано межфазное взаимодействие в нанокompозите $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$, синтезированном методом электрохимического окисления и диспергирования металла при наложении импульсного переменного тока в щелочном растворе. Анализ XANES $\text{Cu}1s$ -спектров чистых наночастиц и наноструктурированного CuO_x в составе нанокompозита показал, что в процессе образования нанокompозита происходит изменение валентного состояния меди от +1 до +2, при одновременном изменении морфологии CuO_x . Установлено, что наноструктурированный CuO_x в нанокompозите $\text{CuO}_x/\text{MWCNTs}$ образован преимущественно CuO и представляет собой чешуйчатообразные частицы размера 200–500 nm, равномерно диспергированные по массиву нанотрубок. При формировании нанокompозита не наблюдалось значительной деструкции внешних слоев углеродных нанотрубок. На межфазных границах нанокompозита наблюдается химическое взаимодействие CuO_x и нанотрубок с образованием ковалентных углерод-кислородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Внутреннего гранта ЮФУ ВнГр-07/2017-30.

Авторы выражают благодарность Берлинскому центру синхротронного излучения Bessy II (станции KMC-2, RGL) за предоставление пучкового времени, а также М.М. Бржезинской и И.Н. Леонтьеву за проведение СЭМ измерений.

Список литературы

- [1] Wen Z.B., Yu F., You T., Zhu L., Zhang L., Wu Y.P. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 74. P. 241.
- [2] Wang H., Liang Y., Gong M., Li Y., Chang W., Mefford T., Zhou J., Wang J., Regier T., Wei F., Dai H. // Nat. Commun. 2012. V. 3. P. 917.
- [3] Zheng J., Zhang Q., He X., Gao M., Ma X., Li G. // Proc. Engin. 2012. V. 36. P. 235.
- [4] Pannopard P., Khongpracha P., Probst M., Limtrakul J. // J. Molecular Graphics and Modelling. 2009. V. 28. P. 62.
- [5] Shitole K.D., Nainani R.K., Thakur P. // Defence Science J. 2013. V. 63. N 4. P. 435.
- [6] Gong M., Zhou W., Tsai M.-C., Zhou J., Guan M., Lin M.C., Zhang B., Hu Y., Wang D.-Y., Yang J., Pennycook S.J., Hwang B.-J., Dai H. // Nat. Commun. 2014. V. 5. P. 4695.
- [7] Salunkhe R.R., Lin J.J., Malgras V., Dou S.X., Kim J.H., Yamauchi Y. // Nano Energy. 2015. V. 11. P. 211.
- [8] Wang X., Zhang F., Xia B., Zhu X., Chen J., Qiu S., Zhang P., Li J. // Sol. Stat. Sci. 2009. V. 11. P. 655.
- [9] Несов С.Н., Болотов В.В., Корусенко П.М., Поворознюк С.Н., Вилков О.Ю. // ФТТ. 2016. Т. 58. № 5. P. 966; Nesov S.N., Bolotov V.V., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N., Vilkov O.Yu. // Phys. Sol. State. 2016. V. 58. N 5. P. 997.
- [10] Yalovega G.E., Myasoedova T.N., Shmatko V.A., Brzhezinskaya M.M., Popov Yu.V. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 372. P. 93.
- [11] Shmatko V., Leontyeva D., Nevzorova N., Smirnova N., Brzhezinskaya M., Yalovega G. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2017. doi 10.1016/j.elspec.2017.03.016
- [12] Авакян Л.А., Манукян А.С., Мизарханян А.А., Шароян Е.Г., Зубавичус Я.В., Тригуб А.Л., Колпачева Н.А., Бугаев Л.А. // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. № 3. С. 383; Avakyan L.A., Manukyan A.S., Mirzakhanyan A.A., Sharoyan E.G., Zubavichus Ya.V., Trigub A.L., Kolpacheva N.A., Bugaev L.A. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. N 3. P. 347.
- [13] Солдатов А.В., Кравицова А.Н., Родина И.С., Мансур А.Н. // Опт. и спектр. 2004. Т. 96. № 6. С. 929; Soldatov A.V., Kravtsova A.N., Rodina I.S., Mansur A.N. // Opt. Spectrosc. 2004. V. 96. N 6. P. 853.
- [14] Яловега Г.Э., Солдатов А.В. // Опт. и спектр. 1998. Т. 85. № 6. С. 979; Yalovega G.E., Soldatov A.V. // Opt. Spectrosc. 1998. V. 85. N 6. P. 898.
- [15] Kuriganova A.B., Leontyeva D.V., Ivanov S., Bund A., Smirnova N.V. // J. Appl. Electrochem. 2016. V. 46. P. 1245.
- [16] Gudat W., Kunz C. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 169.
- [17] Месилов В.В., Галахов В.Р., Гижевский Б.А., Семенова А.С., Келлерман Д.Г., Раекерс М., Неуманн М.З. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 5. С. 866; Mesilov V.V., Galakhov V.R., Gizhevskii B.A., Semenova A.S., Kellerman D.G., Raekers M., Neumann M. // Phys. Solid State. 2013. V. 55. N 5. P. 943.
- [18] Ravel B., Newville M. // J. Synchrotron Rad. 2005. V. 12. P. 537.
- [19] Ulyankina A., Leontyev I., Maslova O., Allix M., Rakhmatullin A., Nevzorova N., Valeev R., Yalovega G., Smirnova N. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2018. V. 73. P. 111.
- [20] Wijesundera R.P., Hidaka M., Koga K., Choi J.-Y., Sung N.E. // Ceramics-Silikáty. 2010. V. 54 N 1. P. 19.

- [21] *Gaur A., Shrivastava B.D.* // *Acta Physica Polonica A.* 2012. V. 121 N 3. P. 647.
- [22] *Liu H., Zeng F., Gao S., Wang G., Song C., Pan F.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 13153.
- [23] *Сивков В.Н., Обьедков А.М., Петрова О.В., Некипелов С.В., Кремлев К.В., Каверин Б.С., Семенов Н.М., Гусев С.А.* // *ФТТ.* 2015. Т. 57. № 1. С. 185; *Sivkov V.N., Ob'edkov A.M., Petrova O.V., Nekipelov S.V., Kremlev K.V., Kaverin B.S., Semenov N.M., Gusev S.A.* // *Phys. Sol. State.* 2015. V. 57. N 1. P. 197.
- [24] *Brzhezinskaya M., Shmatko V., Yalovega G., Krestinin A., Bashkin I., Bogoslavskaja E.* // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* 2014. V. 196. P. 99–103.
- [25] *Болотов В.В., Несов С.Н., Корусенко П.М., Поворознюк С.Н.* // *ФТТ.* 2014. Т. 56. № 9. С. 1834; *Bolotov V.V., Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N.* *Phys. Sol. State.* 2014. V. 56. N 9. P. 1899.