

06

Формирование наноструктур из коллоидных растворов диоксида кремния и углеродных нанотрубок

© Д.А. Жукалин, А.В. Тучин, Д.Л. Голощапов, Л.А. Битюцкая

Воронежский государственный университет
E-mail: d.zhukalin@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 июля 2014 г.

Исследованы условия формирования наноструктур из коллоидных растворов аморфного диоксида кремния и углеродных нанотрубок в высыхающей капле при комнатной температуре. Обнаружено образование сферических агрегатов диаметром $\sim 2 \mu\text{m}$ и стержневых наноструктур диаметром 250–300 nm и длиной $\sim 4 \mu\text{m}$. В рамках феноменологической модели активного центра закрытых углеродных нанотрубок рассмотрены механизмы взаимодействия углеродных нанотрубок с SiO_2 : ковалентное и ван-дер-ваальсово.

Чистые углеродные нанотрубки (УНТ) являются полифункциональным квантово-размерным материалом, обладающим совокупностью уникальных физических свойств [1]. Успехи в технологии получения углеродных нанотрубок с контролируемыми параметрами (симметрия, диаметр, длина) позволили перейти к новому этапу практического использования УНТ — получению нанокомпозитов с заданными свойствами. К таким технологиям относятся: получение радиационно-стойких нанокомпозитов для экстремальных условий (космос, атомная энергетика) [2]; наноэлектроника [3]; сенсорика; получение композитных материалов [4] и др. Особенностью таких технологий является акцент на локализацию взаимодействия различных компонентов

с УНТ на наномасштабах с учетом их характерных особенностей: соразмерности, симметрии, кривизны, зарядовых состояний и других. Возросла опережающая роль квантово-химических расчетов, теоретических оценок и численных экспериментов [2,4,5]. Такой подход привел к возникновению новых методов синтеза нанокomпозитов на основе УНТ малого диаметра (0.8–1.3 nm для одностенных и 5–30 nm для многостенных) [6].

При создании композитов большой интерес вызывает локальное взаимодействие УНТ с кислородом и кислородсодержащими фазами [2,4,7]. В работе [7] при высокотемпературном отжиге в вакууме композита $\text{SnO}_{2-x}/\text{УНТ}$ обнаружено локальное формирование оксикарида олова. Наряду с внешними методами активации УНТ, важно учитывать внутренний резерв самих нанотрубок, обусловленный их размерными свойствами, кривизной поверхности и дефектами [6,8]. В рамках гранта ЕС (проект FP7-IRSES-295260 „ECONANOSORB“) при разработке сенсора токсикантов нами синтезированы наноструктуры на основе цеолита (клиноптилолит) и УНТ малых диаметров [4]. Методом ИК-спектроскопии обнаружена селективность взаимодействия УНТ с оксидной анионной подрешеткой клиноптилолита, что наиболее ярко выражается в нелинейной зависимости интенсивностей колебаний связей Si–O от концентрации УНТ. В данной работе исследовано взаимодействие УНТ малого диаметра со свободной аморфной наноразмерной формой SiO_2 .

Для обеспечения соразмерности УНТ со взаимодействующим компонентом в качестве исходных материалов использовался аморфный SiO_2 марки AEROSIL 300 со средним размером частиц 7 nm (ГОСТ 14922-77) и массив коротких УНТ ($\sim 0.5 \mu\text{m}$) диаметром 20–35 nm, полученных электродуговым методом. Исследование взаимодействия аморфного SiO_2 с УНТ проводилось в гомогенной среде смешением их разбавленных коллоидных растворов капельным методом [9], с последующим испарением диспергирующей среды — воды. Высыхающая капля рассматривается как нанореактор с динамическими стенками [10,11].

Коллоидные взвеси исходных веществ предварительно обрабатывались ультразвуком в течение 15 min. Размер частиц контролировался методом динамического рассеяния света (DLS) на анализаторе Nicomp 380 ZLS (США). Морфология полученных структур исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL, Япония).

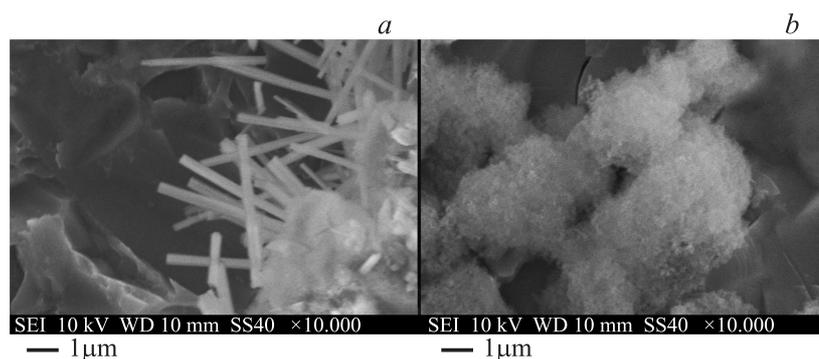


Рис. 1. Стержневые (*a*) и сферические (*b*) самоорганизованные структуры $\text{SiO}_2/\text{УНТ}$ X10000.

Элементный анализ проводился на аналитической приставке Bruker AXS Microanalysis GmbH (Германия).

Методом DLS установлено, что исходная взвесь аморфного SiO_2 содержала частицы с 3 размерными группами: 100–200 nm; 2000–2500 nm; выше 6000 nm. При добавлении УНТ в коллоидную смесь аморфного SiO_2 происходит изменение размеров частиц в группах 100–200 nm, 500–700, 600–1000 nm; таким образом добавление УНТ приводит к диспергированию крупных агрегатов SiO_2 .

При высыхании капли коллоидной смеси SiO_2 с УНТ при комнатной температуре методом электронной микроскопии установлено образование двух типов структур: стержневых диаметром 250–300 nm и длиной $\sim 4 \mu\text{m}$ (рис. 1, *a*) и сферических диаметром $\sim 2 \mu\text{m}$ (рис. 1, *b*). Полученные структуры различаются не только морфологией, но и соотношением атомных концентраций Si : O — 4 : 1 для стержневых и 1 : 2 для сферических структур с заметным содержанием углерода в обоих случаях. Элементный анализ указывает на синтез стержневых структур и агрегацию сферических.

Для объяснения образования структур при взаимодействии УНТ с аморфным SiO_2 предлагается феноменологическая модель активного центра, возникающего на границе шапка/остов УНТ. В качестве модельной нанотрубки выбрана закрытая кресельная УНТ (5.5) длиной от 0.7 до 6.1 nm. Исследование электронной структуры и взаимодействия УНТ

Перераспределение заряда в интерфейсе шапка/остов УНТ (5.5)

Число атомов в УНТ, N	60	70	80	90	100	150	200	250
Длина УНТ, nm	0.67	0.80	0.92	1.04	1.16	1.77	2.39	3.00
$Q_{eff}(\text{cap}) \cdot 10^{-2}$, а. е.	0	-2.6	-2.9	-3.8	-3.7	-4.0	-3.9	-4.1
$Q_{eff}(\text{body}) \cdot 10^{-2}$, а. е.	0	5.9	3.6	4.0	3.7	3.8	3.5	3.6

Примечание: $Q_{eff}(\text{cap})$, $Q_{eff}(\text{body})$ — эффективный заряд атомов углерода кольца шапки и остова нанотрубки.

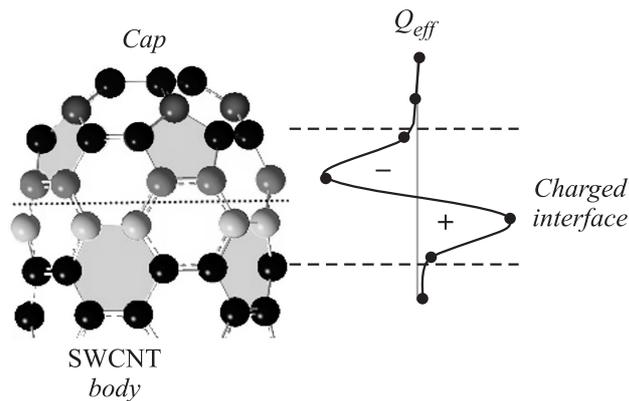


Рис. 2. Заряженный интерфейс шапка/остов УНТ (5.5).

с SiO_2 проводилось методом теории функционала плотности в приближении LSDA и B3LYP с использованием программного комплекса Gaussian09.

Установлено перераспределение эффективного заряда на границе шапка/остов УНТ (см. таблицу). Заряды быстро сходятся к значениям $Q_{eff}(\text{cap}) = -0.041 - -0.037$ а.е. и $Q_{eff}(\text{body}) = 0.035 - 0.038$ а.е. для УНТ длиной более 1.1 nm (а.е. — атомные единицы). Граничные стороны пентагонов шапки и гексагонов остова ориентированы перпендикулярно оси трубки, что определяет локализацию заряда в интерфейсе, ширина которого составляет $\approx 3.7 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Wu в работе [12] численными методами обнаружил селективность взаимодействия радикальных групп $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ от номера кольца атомов углерода вблизи границы шапка/остов УНТ. Рассмотрим особенности взаимодействия фрагмента аморфного SiO_2 с УНТ в области заряженного интерфейса шапка/остов УНТ. Численные эксперименты показали, что существует начальное критическое расстояние между атомами углерода и кремния $r_{\text{Si-C}}^{cr} \approx 1.94 \text{ \AA}$, при сближении на которое происходит формирование ковалентных связей Si-C и O-C , а также мостиков C-Si-O-C . Если начальное расстояние превышает $r_{\text{Si-C}}^{cr}$, то расчетное значение $r_{\text{Si-C}} \sim 2.54 \text{ \AA}$, что характерно для ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Приоритет формирования ковалентных связей атомов кремния с атомами углерода шапки выше, чем с атомами углерода остова нанотрубки.

В реальных экспериментах коллоидные растворы УНТ содержат массив нанотрубок разной длины, строения, степени дефектности и представляют собой электроактивную среду. Учитывая динамические условия высыхающей капли, капиллярные течения, нарастающую концентрацию компонентов, расстояние между ними не является постоянным. При достаточном сближении наноразмерного SiO_2 с заряженным активным центром нанотрубки происходит локальный синтез новой оксикарбидной фазы, которая может служить зародышем дальнейшего структурообразования между трубкой и окружающим наноконцентом. Формирование оксикарбидных фаз в результате трансформации электронной структуры композита $\text{SnO}_{2-x}/\text{УНТ}$ убедительно показано в работе [7].

Таким образом, при изучении взаимодействия коллоидных растворов УНТ и аморфного диоксида кремния при комнатной температуре в высыхающей капле обнаружено, что при длине трубок менее $0.5 \mu\text{m}$ образуются 2 типа структур: сферические диаметром $\sim 2 \mu\text{m}$ и стержневые диаметром $250\text{--}300 \text{ nm}$ и длиной $4 \mu\text{m}$. В рамках феноменологической модели активного центра, возникающего на границе шапка/остов УНТ, рассмотрены механизмы взаимодействия углеродных нанотрубок с SiO_2 : ковалентное и ван-дер-ваальсово.

Работа выполнена при поддержке акций Марии Кюри седьмой рамочной программы Европейского Союза (проект FP7-IRSES-295260 „ECONANOSORB“) и РФФИ (проект № 14-02-31315 мол_а).

Список литературы

- [1] *Shokrieh M.M., Rafiee R.* // *Mechanics of Composite Materials*. 2010. V. 46. Iss. 2. P. 155–172.
- [2] *Новиков Л.С., Воронина Е.Н., Чирская Н.П.* // *Перспективные материалы*. 2013. № 11. С. 12–21.
- [3] *Byrne M.T., Gun'ko Y.K.* // *Advanced Materials*. 2010. V. 22(15).
- [4] *Жукалин Д.А., Тучин А.В., Куликов Д.Г., Яценко А.А., Битюцкая Л.А., Лукин А.Н.* // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. С. 23–26.
- [5] *Vul' A., Reich K., Eidelman E., Terranova M.L., Ciorba A., Orlanducci S., Sessa V., Rossi M.* // *Advanced Science Letters*. 2010. V. 3. N 2. P. 110–116.
- [6] *Miao X., Qi Y., Li X., Wang Y., Li X., Tian F., Li H., Bian F., Wang J., Li X.* // *Adv. Mat. Res.* 2013. V. 652–645. P. 15–24.
- [7] *Болотов В.В., Несов С.Н., Корусенко П.М., Поворознюк С.Н.* // *ФТТ*. 2014. Т. 56. В. 9. С. 1834–1838.
- [8] *Tuchin A.V., Ganin A.A., Zhukalin D.A., Bitytskaya L.A., Bormontov E. N.* // *Recent Adv. In Biomedical & Chem. Eng. and Mat. Sc.* 2014. V. 1. P. 40–46.
- [9] *Тарасевич Ю.Ю., Православнова Д.М.* // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. В. 2. С. 17–21.
- [10] *Su B., Wang S., Song Y., Jiang L.* // *Nano Research*. 2011. V. 4. Iss. 3. P. 266–273.
- [11] *Duggal R., Hussain F., Pasquali M.* // *Adv. Mat.* 2006. V. 18. P. 29–34.
- [12] *Wu J., Hagelberg F.* // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. P. 155407(8).