

12,13

Рентгеноэлектронное исследование механизма функционализации *sp*-элементами поверхности металл/углеродных наноструктур

© И.Н. Шабанова^{1,2}, Н.С. Терехова¹, Г.В. Сапожников^{1,2}, В.И. Кодолов³

¹ Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия

² Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

³ Научный образовательный центр химической физики и мезоскопии УдНЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

E-mail: xps@ftiudm.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2016 г.)

В окончательной редакции 27 июня 2016 г.)

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии изучались химическая связь атомов на поверхности металл/углеродных наноструктур, функционализированных атомами *sp*-элементов, таких как кремний, фосфор, сера, азот, фтор, иод, и влияние функционализации на изменение атомного магнитного момента *d*-металла (Fe, Ni, Cu). Показано образование прочной ковалентной связи атомов *d*-металла с атомами кремния, фосфора, серы и атомов углерода с атомами фтора, азота, иода на поверхности наноструктур. Обнаружено повышение атомного магнитного момента на *d*-металле при функционализации металл/углеродных наноструктур кремнием, серой, фосфором.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН на 2015–2017 гг. (проект № 15-9-2-50).

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43969.225

1. Введение

Уникальные свойства металл/углеродных наноструктур обуславливают разнообразные возможности их применения. С целью улучшения свойств материалов необходимо модифицирование их наноструктурами. Поскольку поверхность наноструктур имеет низкую реакционную способность из-за прочной связи *Me*–C [1], используется функционализация поверхности наноструктур, т.е. присоединение атомов *sp*-элементов, образующих ковалентную связь с атомами на поверхности наноструктур. При этом улучшается диспергируемость и растворимость наносистем, предотвращается их коагуляция в пучки благодаря отталкиванию атомов присоединенных *sp*-элементов. Функционализация создает условия для улучшения свойств наноструктур.

Целью проводимых нами исследований является изучение образования химической связи атомов на поверхности функционализированных *sp*-элементами металл/углеродных наноструктур для различных *d*-металлов (Fe, Ni, Cu) и *sp*-элементов (Si, P, S, F, N, I).

2. Эксперимент

2.1. Техника эксперимента. В настоящее время в мировой практике используются серийные электростатические электронные спектрометры. Магнитные спектрометры раньше создавались в Швеции под руководством Нобелевского лауреата Зигбана [2], но после его смерти это направление исчезло. В России оно сохранилось под руководством ученика Зигбана профессора

В.А. Трапезникова [3]. Исследования методом рентгеноэлектронной спектроскопии проводились на рентгеноэлектронном магнитном спектрометре с разрешением 10^{-4} , светосилой прибора 0.085% при возбуждении AlK_{α} -линией 1486.5 eV, в вакууме 10^{-8} – 10^{-10} Pa [3]. Технологическая направленность рентгеноэлектронных магнитных спектрометров обусловлена тем, что магнитный энергоанализатор конструктивно отделен от вакуумной камеры спектрометра.

2.2. Исследуемые образцы. Объектами исследований являлись металл/углеродные наноструктуры, полученные с помощью низкотемпературного синтеза (до 400°C) в нанореакторах, представляющих собой протяженные полости, образованные макромолекулами в гелях полимерных материалов в присутствии металлических систем *3d*-металлов (Cu, Ni, Fe) [1]. Синтез металл/углеродных наноструктур проводился в матрице на основе поливинилового спирта (ПВС) и состоял из двух стадий: механохимического смешения реагентов (ПВС–оксид металла), заканчивающегося образованием гелей и ксерогелей и термохимического окончания. Применение ПВС обусловлено возможностью формировать углеродные структуры, являющиеся продуктами реакций дегидратации и дегидрирования [1,4]. Поверхность полученных наноструктур функционализировались *sp*-элементами (Si, P, S, N, F, I) [1].

2.3. Методика определения атомного магнитного момента. Для изучения образования ковалентной (гибридизированной) связи между атомами металл/углеродных наноструктур и *sp*-элементов функциональных групп было проведено исследование рентге-

ноэлектронных $C1s$ - и $Me3s$ -спектров. Параметры мультиплетного расщепления $Me3s$ -спектров дают информацию об атомном магнитном моменте металла [2,5]. Относительная интенсивность максимумов мультиплетов $3s$ -спектров коррелирует с числом неспаренных d -электронов атомов в системах $3d$ -металлов, а расстояние между максимумами мультиплетов дает информацию об обменном взаимодействии $3s-3d$ -оболочек. По изменениям, происходящим в $3d$ -оболочке (локализация или гибридизация), получаем информацию об изменении химической связи между соседними атомами и изменении структуры ближнего окружения атомов $3d$ -металлов [5].

Показано изменение относительной интенсивности максимумов мультиплетного расщепления и расстояния между ними в наноструктурах по сравнению с наблюдавшимися для массивных образцов [6]. Полученные результаты указывают на увеличение числа нескомпенсированных d -электронов в атомах переходных металлов в наноструктурах. Увеличение числа нескомпенсированных d -электронов в металл/углеродных наноструктурах объясняется участием d -электронов атомов металла в гибридизированной химической связи с p -электронами атомов углерода. Следовательно, по сравнению с чистым металлом в металл/углеродных наноструктурах атомный магнитный момент увеличивается [6]. Данная модель была использована для исследования химической связи и изменения атомного магнитного момента на атомах металла (Fe, Ni, Cu) металл/углеродных наноструктур функционализированных sp -элементами.

3. Результаты и их обсуждение

Для изучения механизма образования химической связи между атомами d -металла и атомами sp -элемента

Параметры $Me3s$ -спектров и атомные магнитные моменты в атомах d -металла в изученных наноструктурах

Образец	I_2/I_1	Δ , eV	μ_{Ni} , μ_B	μ_{Cu} , μ_B	μ_{Fe} , μ_B
Ni3s _{crystal}	0.15	4.3	0.5		
Ni3s _{nano unfunc}	0.32	3.0	1.8		
Ni3s _{nano (Si)_{func}}	0.80	3.8	4.0		
Ni3s _{nano (P)_{func}}	0.60	3.6	3.0		
Ni3s _{nano (S)_{func}}	0.56	4.0	2.8		
Cu3s _{nano unfunc}	0.20	3.6		1.3	
Cu3s _{nano (Si)_{func}}	0.60	3.0		3.0	
Cu3s _{nano (P)_{func}}	0.42	3.6		2.0	
Cu3s _{nano (S)_{func}}	0.40	3.6		1.8	
Fe3s _{crystal}	0.42	3.9			2.2
Fe3s _{nano (P)_{func}}	0.50	4.0			2.5
Fe3s _{nano (P · 2)_{func}}	0.60	4.0			3.2

Примечание. I_2/I_1 — отношение интенсивностей максимумов линий мультиплетного расщепления, Δ — энергетическое расстояние между максимумами мультиплетного расщепления в $3s$ -спектрах чистых металлов и нефункционализированных и функционализированных наноструктурах.

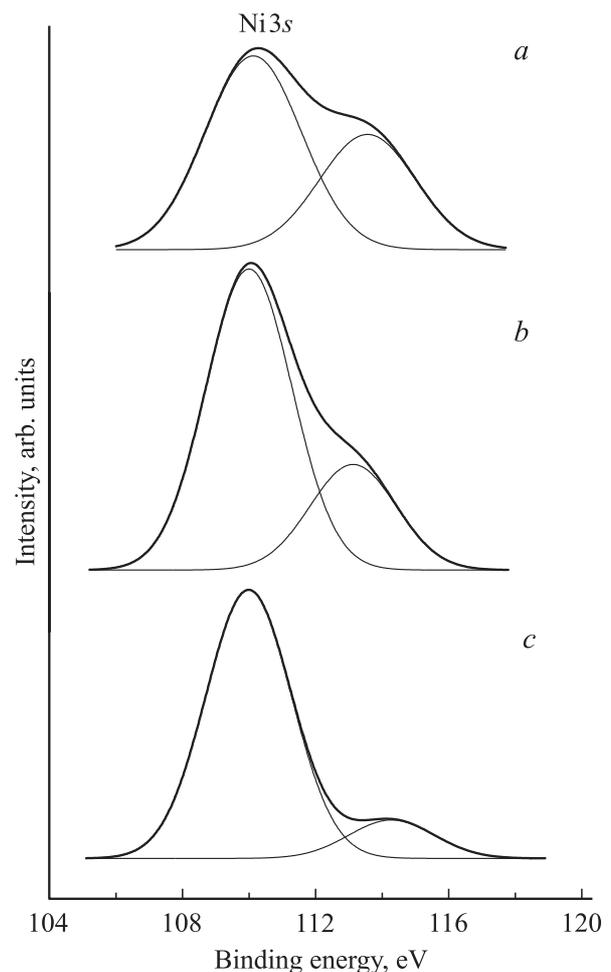


Рис. 1. Рентгеноэлектронные $Ni3s$ -спектры никель/углеродных наноструктур, функционализированных атомами фосфора (a), нефункционализированных никель/углеродных наноструктур (b), кристаллического никеля (c). Максимумы принадлежат мультиплетному расщеплению.

в рассматриваемых системах исследовались спектры внутренних уровней $C1s$, $O1s$, $Me3s$, $Si2p$, $P2p$, $S2p$, $N1s$, $F1s$, $I3d$.

В таблице приведены параметры $Me3s$ -спектров и атомные магнитные моменты на атомах металлов металл/углеродных наноструктур, функционализированных sp -элементами.

В функционализированных кремнием, фосфором и серой никель/углеродных наноструктурах атомный магнитный момент Ni увеличивается по сравнению с атомным магнитным моментом в обычных металл/углеродных наноструктурах. Это означает, что увеличивается число нескомпенсированных d -электронов при функционализации наноструктуры серой, фосфором, кремнием, т.е. с увеличением числа p -электронов в sp -элементе. Следовательно, ковалентная связь между атомами никеля и sp -элементов уменьшается в этом ряду, т.е. изменяется ближнее окружение атомов Ni и их химическая связь (рис. 1).

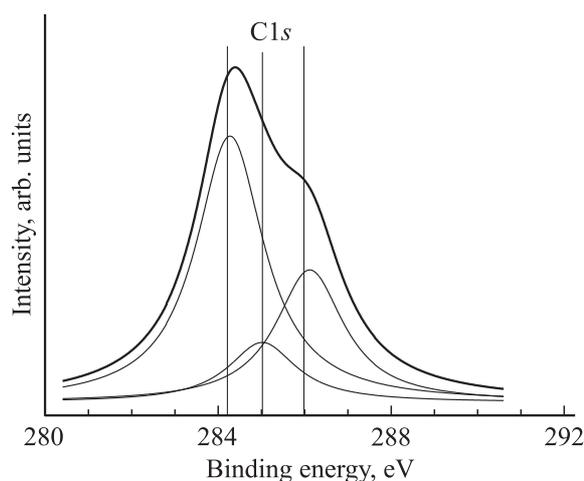


Рис. 2. $C1s$ -спектр, характерный как для нефункционализированных, так и для функционализированных Si, P, S никель/углеродных наноструктур. Показаны составляющие C–C (sp^2) (284.0 eV), C–H (285.0 eV), C–C (sp^3) (286.0 eV).

Спектры $C1s$ идентичны для исследуемых нефункционализированных и функционализированных *sp*-элементами (Si, P, S) наноструктур и состоят из двух составляющих C–C с sp^2 - и C–C с sp^3 -гибридизацией атомов углерода в соотношении 1 : 0.5. Небольшое количество C–H-составляющей в $C1s$ -спектре указывает на остаточное количество полимера при синтезе наноструктур (рис. 2).

Следовательно, связь атомов кремния, фосфора и серы с атомами наноструктур осуществляется не с углеродом, а с атомами никеля в никель/углеродных наноструктурах. На это указывает также изменение числа нескомпенсированных *d*-электронов из-за изменения в ближнем окружении атомов металла. Степень ковалентности связи *Me*–Si, P, S выше, чем в случае связи *Me*–C [7,8], так как атомы Si, P, S имеют более высокий радиус ковалентности, который близок к радиусу атомов *d*-металла. Следовательно, взаимодействие атомов никеля и атомов Si, P, S превышает взаимодействие атомов никеля и углерода (Ni–C) и при функционализации прочность связи атомов никеля с атомами *sp*-элементов растет. Присутствие функциональных групп снижает число атомов углерода, взаимодействующих с металлом на поверхности наноструктур.

В более ранних работах [6] показано, что в металл/углеродных наноструктурах на атомах *d*-металла растет (на атомах меди появляется) магнитный момент. Как показано, при функционализации атомами Si, P, S изменяются ближнее окружение атомов *d*-металла и их химическая связь. Атомный магнитный момент *d*-металла в функционализированных металл/углеродных наноструктурах увеличивается по сравнению с атомным магнитным моментом нефункционализированных наноструктур. С увеличением числа нескомпенсированных *d*-электронов в ряду S, P, Si растет атомный магнитный момент никеля.

При замене никеля на медь в металл/углеродных наноструктурах наблюдается аналогичная картина.

На рис. 3 представлены $Cu3s$ -спектры наноструктур, функционализированных *sp*-элементами (Si, P, S).

Наибольшее значение атомного магнитного момента наблюдается при функционализации медь/углеродных наноструктур атомами Si, при функционализации их атомами P и S оно уменьшается. Как описывалось выше, это связано с увеличением заполнения *p*-оболочки атомов *sp*-элементов при переходе от Si к S, уменьшением степени ковалентности или гибридизации *d*-электронов атомов переходного металла с *p*-электронами атомов *sp*-элементов и ростом степени ионности [7,8].

При замене Ni и Cu на Fe в процессе синтеза металл/углеродных наноструктур меняется степень окисления железа с Fe^{3+} на Fe^{2+} , но восстановления железа не происходит, и Fe/C-наноструктуры в отличие от Ni(Cu)/C-наноструктур не образуются. При функционализации *sp*-элементами, например фосфором, железо восстанавливается, и происходит образование

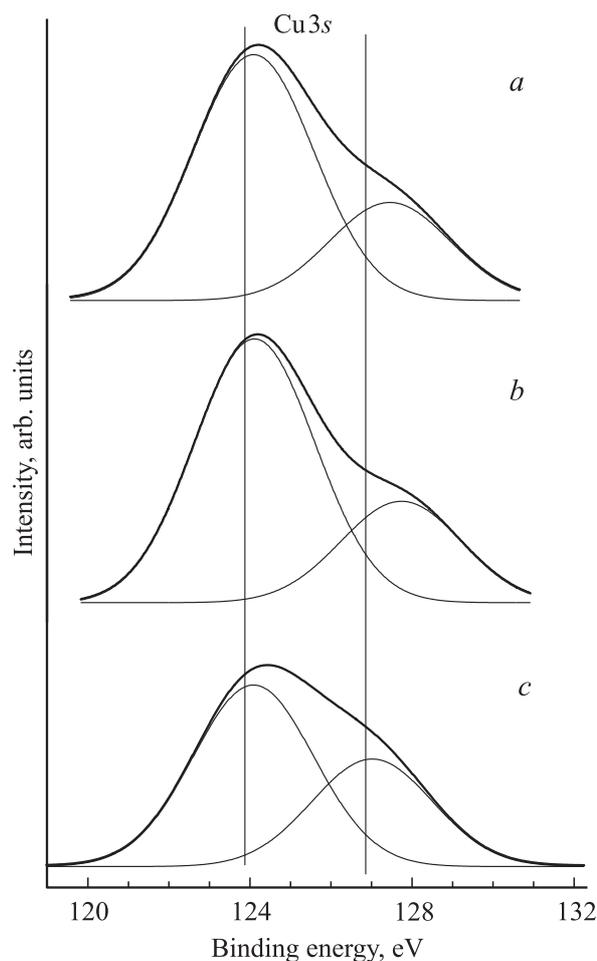


Рис. 3. Рентгеноэлектронные $Cu3s$ -спектры Cu/C-наноструктур, функционализированных *sp*-элементами: а — S, б — P, с — Si. Максимумы принадлежат появляющемуся мультиплетному расщеплению.

железо/углеродных наноструктур, поэтому атомный магнитный момент увеличивается с ростом содержания фосфора (см. таблицу).

Рентгеноэлектронное исследование валентных полос (ВП) систем $Me-X$ (X — sp -элемент) и сравнение их с зонными расчетами полной и парциальной плотности показали [7–9], что в случае сильной гибридизации $d-p$ -электронов форма спектра валентной полосы отвечает распределению плотности p -состояний sp -компонента; если гибридизация слабая, форма рентгеноэлектронного спектра ВП отражает особенности распределения d -состояний атомов металла. При изменении sp -элемента по ряду, когда число валентных электронов увеличивается, гибридизация $d(Me)$ - и $p(X)$ -элементов уменьшается в ряду $MeSi-MeP-MeS-MeF$.

В $FeSi$ гибридизация $d(Me)$ - и $p(X)$ -состояний наблюдается в интервале энергий 1.0–6.0 eV. У уровня Ферми ВП (0–1 eV) подавляющий вклад в плотность состояний вносят d -электроны железа. В системе FeP в области 0–1 eV вклад вносят d -состояния Fe. Гибридизация состояний $d(Fe)$ и $p(P)$ наблюдается в интервале от 3 до 5 eV. В системе $Fe-S$ степень гибридизации еще меньше и область гибридизации сдвигается от уровня Ферми [7].

В системах $Cu-X$ из-за большего резонанса $d-p$ -состояний, чем в $Ni-X$, и более сильного расщепления p -состояний степень гибридизации $d-p$ -состояний уменьшается [10,11]. Это подтверждается большим числом нескомпенсированных d -электронов в Ni/C -наноструктурах по сравнению с Cu/C -наноструктурами (см. таблицу).

Далее проведено изучение механизма функционализации поверхности металл/углеродных наноструктур sp -элементами N, F, I, а также влияния функционализации на образование устойчивых комплексов металл/углеродных наноструктур и химической связи между их атомами.

На рис. 4 представлены $C1s$ -спектры Me/C -наноструктур, функционализированных sp -элементами (N, I).

В спектре $C1s$ (рис. 4, *a*) наноструктур, функционализированных азотсодержащими группами, выявлены следующие составляющие: C–C (sp^2) (284.0 eV), C–H (285.0 eV), C–C (sp^3) (286.0 eV), C–N(–H) (287.2 eV). Связь N–H относительно слабая в отличие от более прочной связи C–N(H) с высокой степенью ковалентности атомов углерода и азота, имеющих одинаковые ковалентные радиусы. Появление связи C–N(H) между атомами углерода металл/углеродных наноструктур и азота аминных групп указывает на образование устойчивой наноструктуры.

Присутствие связи C–N(H) в спектре $N1s$ (рис. 5), состоящем из двух составляющих: C–N(H) (397.0 eV) и N–H (398.8 eV), также подтверждает образование устойчивых наноструктур с общей ковалентной связью C–N(H). В спектре $O1s$ малоинтенсивный пик соответствует адсорбированному кислороду.

При функционализации металл/углеродных наноструктур группами, содержащими иод, спектр $C1s$

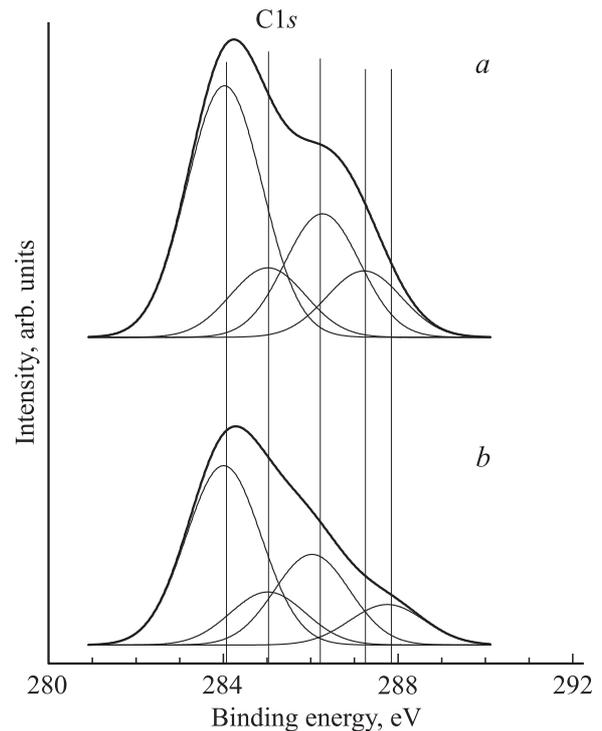


Рис. 4. $C1s$ -спектры Cu/C -наноструктур, функционализированных sp -элементами: *a* — азотом, *b* — иодом. Показаны следующие составляющие: *a*) C–C (sp^2) (284.0 eV), C–H (285.0 eV), C–C (sp^3) (286.0 eV), C–N(–H) (287.2 eV); *b*) C–C (sp^2) (284.0 eV), C–H (285.0 eV), C–C (sp^3) (286.0 eV), C–I (287.8 eV).

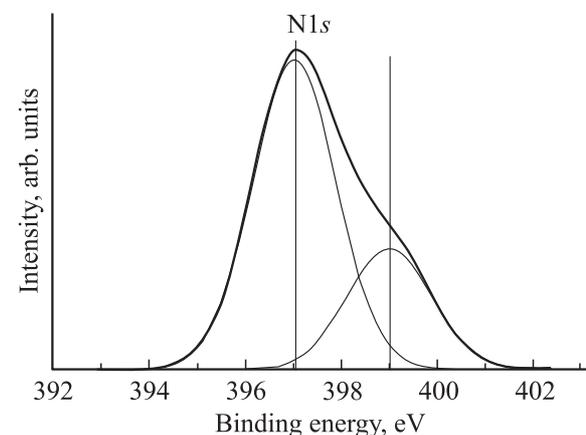


Рис. 5. $N1s$ -спектры Cu/C -наноструктур, функционализированных азотом. Показаны составляющие C–N(H) (397.0 eV) и N–H (398.8 eV).

(рис. 4, *b*) также состоит из четырех составляющих: C–C (sp^2) (284.0 eV), C–H (285.0 eV), C–C (sp^3) (286.0 eV), C–I (287.8 eV). Энергия связи четвертой составляющей больше, чем в наноструктурах, функционализированных азотсодержащими группами, так как связь атомов углерода с атомами иода имеет меньшую степень ковалентности, чем связь с азотом.

Если в функциональную группу входит фтор, то в системе образуется ковалентная связь между атомами фтора и углерода, и связь атомов на поверхности наноструктур с атомами модифицируемого материала осуществляется посредством атомов фтора.

Химической связи атомов азота, фтора и иода с атомами *d*-металла не обнаружено. Таким образом, в том случае, когда в функциональную группу входят азот, фтор и иод, образуется ковалентная связь атомов *sp*-элементов с атомами углерода на поверхности металл/углеродной наноструктуры, и связь с атомами материала при его модифицировании наноструктурами осуществляется через атомы азота, фтора, иода.

4. Заключение

В работе показано, что на образование связи атомов функциональных групп и металл/углеродных наноструктур влияет возможность установления прочной ковалентной связи между атомами на поверхности. На образование прочной ковалентной химической связи атомов функциональных *sp*-групп и наноструктур влияет близость их ковалентных радиусов.

Изучение механизма функционализации поверхности металл/углеродных наноструктур атомами *sp*-элементов и их влияния на изменение атомного магнитного момента металл/углеродных нанотрубок показало следующее.

1. Для используемых в металл/углеродных наноструктурах *d*-металлов (Cu, Ni, Fe) наблюдается одна и та же закономерность: с увеличением заполнения *p*-оболочки на атомах *sp*-элементов при переходе от Si к S уменьшается степень гибридизации *d*-электронов атомов переходного металла с *p*-электронами атомов *sp*-элементов. Атомный магнитный момент на атомах *d*-металлов при функционализации уменьшается при переходе от Si к P и S.

2. Сравнение функционализированных Cu/C-наноструктур с Ni/C-наноструктурами показало большее число нескомпенсированных *d*-электронов в Ni/C-наноструктуре, т.е. образование более прочной связи *d*-электронов атомов металла с *p*-электронами атомов *sp*-элементов в случае Ni, чем в случае Cu.

3. Образование прочной ковалентной связи атомов углерода металл/углеродных нанотрубок и атомов азота, фтора, иода приводит к повышению активности поверхности наноструктур.

Список литературы

- [1] В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем. ИжГСХА, Ижевск (2009). Т. 1. 360 с.
- [2] К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг. Электронная спектроскопия / Под ред. И.Б. Боровского. Мир, М. (1971). 493 с.
- [3] В.А. Трапезников, И.Н. Шабанова, Л.В. Добышева, Д.В. Варганов, В.Г. Карпов, Л.Г. Ковнер, О.И. Ключников, Ю.Г. Манаков, Е.А. Махонин, А.В. Хайдаров. Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 9, 1677 (1986).
- [4] В.В. Тринеева, В.А. Денисов, В.И. Кодолов, Е.Г. Волкова. Цветные металлы **3**, 76 (2010).
- [5] N.V. Lomova, I.N. Shabanova. J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. **137–140**, 511 (2004).
- [6] I.N. Shabanova, N.S. Terebova. // Surf. Interface Analys. **42**, 6–7, 846 (2010).
- [7] I.N. Shabanova, V.I. Kormilets, N.S. Terebova. J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. **114–116**, 609 (2001).
- [8] И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова, В.И. Кормилец. ФТТ **42**, 7, 1161 (2000).
- [9] I.N. Shabanova, Yu.S. Mitrokhin, N.S. Terebova. J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. **137–140**, 565 (2004).
- [10] Э.П. Домашевская. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **4–5**, 158 (1997).
- [11] Е.Р. Domashevskaya, V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.V. Panfilova, A.V. Shchukarev, V.V. Gorbachev. J. Electron. Spectr. Rel. Phenom. **114–116**, 901 (2001).