

Рис. 3. Электронномикроскопический снимок палладия, нанесенного на нанопористое углеродное волокно.

Стрелками показаны частицы Pd с размерами 4–5 нм, расположенные в мезопорах носителя

носителя, что свидетельствует об устойчивости нанесенного металла к спеканию в этих условиях.

Сопоставление результатов с данными, полученными ранее при изучении структуры и свойств палла-

дия, нанесенного на углеродные подложки, приготовленные из терморасширенных графитов [4] и антрацитов [5], подтверждает, что структура и характер распределения частиц нанесенного палладия существенным образом определяются природой и текстурными характеристиками углеродного носителя.

Таким образом, на основании результатов электронномикроскопического исследования и адсорбционных измерений получены данные о текстурных характеристиках пористого углеродного волокна. Установлено, что благодаря наличию развитой нанопористой структуры, представленной практически однородными по размерам порами, достигается равномерное распределение палладия в порах носителя при его нанесении на углеродное волокно. Размер частиц нанесенного палладия составляет 4–5 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Auer E., Freund A., Pietsch J., Taske T. Appl. Catal. A, 1998, v. 173, p. 259–271.
2. Okhlopko L.B., Lisitsyn S.A., Likholobov V.A. e. a. Appl. Catal. A, 2000, v. 204, p. 229–240.
3. Cazorla-Amoros D., Alcaniz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A., Linares-Solano A. Langmuir, 1998, v. 14, p. 4589–4593.
4. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. e. a. React. Kinet. Catal. Lett., 2003, v. 80, p. 345–350.
5. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M. e. a. Ibid., 2004, v. 83, p. 361–368.

УДК 546.26

Влияние диаметра углеродной нанотрубки на характер C—F-связи

Л. Г. Булушева, А. В. Окотруб, П. Н. Гевко, Н. Ф. Юданов

ЛЮБОВЬ ГЕННАДЬЕВНА БУЛУШЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории эпитаксиальных слоев Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН). Область научных интересов: электронное строение углеродных структур, квантово-химические расчеты. E-mail bul@che.nsk.su

АЛЕКСАНДР ВЛАДИМИРОВИЧ ОКОТРУБ — доктор физико-математических наук, заместитель директора ИНХ СО РАН. Область научных интересов: синтез и структура наноуглерода, рентгеновская спектроскопия. E-mail spectrum@che.nsk.su

ПАВЕЛ НИКОЛАЕВИЧ ГЕВКО — инженер-программист отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН. Область научных интересов: оптические спектры углеродных нанотрубок, атомно-силовая микроскопия. E-mail paul@che.nsk.su

НИКОЛАЙ ФЕДОРОВИЧ ЮДАНОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии сверхпроводников ИНХ СО РАН. Область научных интересов: химическая модификация углеродных структур.

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН, тел. (3832)330-53-52, факс (3832)330-94-89

Введение

Разработка методов получения углеродных нанотрубок (УНТ) инициировала развитие химии этих новых структур [1]. Фторирование является наиболее эффективным способом присоединения к поверхности на-

нотрубки большого числа аддендов. Для однослойных УНТ с закрытыми концами предельный состав продукта фторирования составляет $\sim C_2F$ [2]. По сравнению с исходными частицами, фторированные УНТ имеют другие оптические и проводящие свойства, растворяются в спиртах [3], проявляют активность в

реакциях нуклеофильного замещения [4]. Обычно для фторирования УНТ используется молекулярный фтор, при этом для каждого типа углеродного материала подбирается температура реакции и концентрация реагента, чтобы избежать разрушения трубчатой структуры фторированных частиц. Нами было предложено проводить «мягкое» фторирование УНТ при комнатной температуре смесью легколетучих жидкостей BrF_3 и Br_2 [5]. Бром в данном случае используется как разбавитель. В случае графита данная методика фторирования позволяет получить фторид графита состава C_2F без опасности развития взрывного процесса [6].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование реакционной способности по отношению к фторирующему агенту двух типов УНТ, полученных в разных условиях и различающихся диаметром и числом оболочек. Для определения структуры фторированных образцов использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и оптической спектроскопии поглощения, выявление характера $\text{C}-\text{F}$ связывания проведено с использованием данных рентгеноэлектронной спектроскопии.

Особенности методики приготовления и исследования фторированных нанотруб

Однослойные УНТ были получены диспропорционированием CO на частицах железа при высоком давлении (HiP_{CO} метод) в Компании углеродных нанотехнологий (CNI, Хьюстон, США). По данным ПЭМ исследования материал содержит около 90% УНТ со средним диаметром 1,0 нм [7], аморфный углерод и частицы катализатора. Образцы, содержащие двухслойные УНТ, были синтезированы в результате газофазного разложения метана на каталитических частицах твердого раствора $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ с добавкой оксида молибдена [8]. Для отделения УНТ от оксидов металлов образцы обрабатывались концентрированной соляной кислотой. Анализ ПЭМ изображений образцов

показал, что внешний диаметр нанотруб меняется от 1,2 до 3,2 нм.

Фторирование образцов проводилось по схеме, описанной в [5]. Навеску образца помещали во фторопластовый бюкс и выдерживали в парах над жидким Br_2 в течение 24 ч, затем, в течение 5 суток в парах над раствором BrF_3 в Br_2 при комнатной температуре. Далее бюкс выдерживали в токе сухого N_2 до прекращения выделения паров брома (~ 48 ч).

Для подготовки образцов к измерению оптических спектров поглощения проводилась следующая процедура: порошок, содержащий УНТ, смешивался с гептаном и подвергался обработке ультразвуком в течение 60 минут. Подготовленная таким образом суспензия наносилась аэрографическим способом на подогретую до 40 °С сапфировую подложку. Толщину и однородность получаемой пленки контролировали визуально. Оптические спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV 3101 PC. С целью снижения влияния случайных погрешностей эксперимента на достоверность результатов суммировали данные измерений в трех разных точках. Из полученных спектров были вычтены вклады в поглощение подложки и фона, после этого спектры нормировали по максимальной интенсивности поглощения.

ПЭМ изображения фторированных образцов получены с помощью микроскопа JEM-2010, рентгеноэлектронные спектры измерены на спектрометре VG ESCALAB HP с возбуждением AlK_α линией. Элементный состав фторированных образцов, содержащих однослойные и двухслойные УНТ, определенный из соотношений интенсивностей F1s и C1s линий с учетом сечения ионизации фотоэлектронов, составил ~ $\text{CF}_{0,3}$ для обоих материалов.

Структура фторированных углеродных нанотруб

ПЭМ изображения фторированных образцов представлены на рис. 1. Видно, что использованная процедура фторирования сохраняет трубчатую структуру

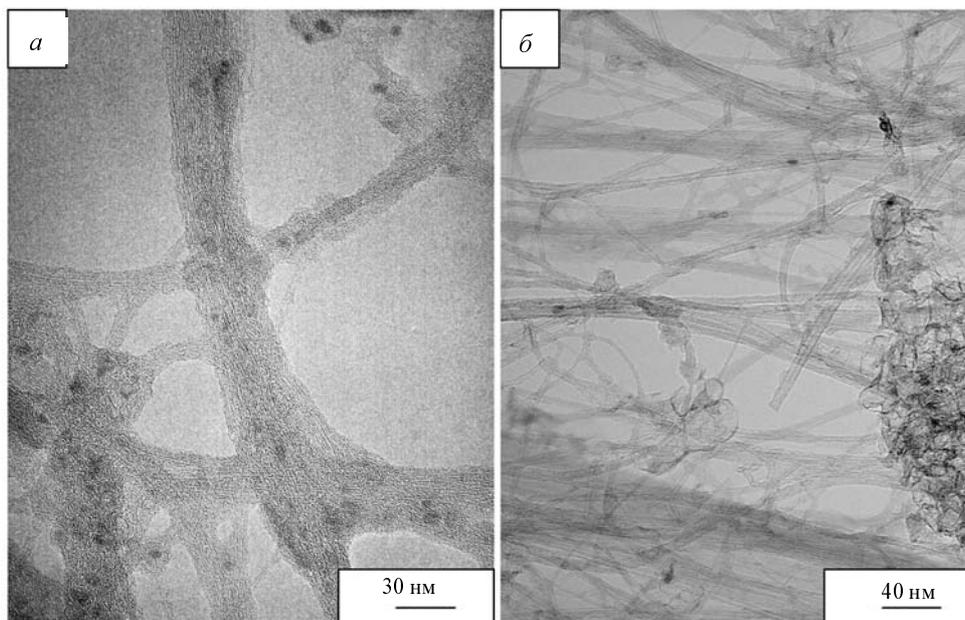


Рис. 1. ПЭМ изображения фторированных образцов с однослойными (а) и двухслойными (б) углеродными нанотрубками

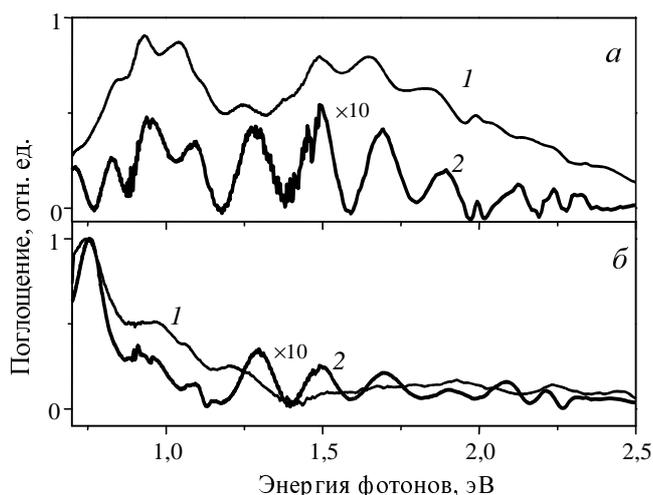


Рис. 2. Оптические спектры поглощения исходных (1) и фторированных (2) образцов с однослойными (а) и двухслойными (б) углеродными нанотрубками

углерода. Продукт фторирования материала, полученного методом NiP_{CO} , в основном содержит связки УНТ, в то время как фторированные двухслойные УНТ видны как единичные структуры, либо образуют небольшие по размеру агломераты.

Оптические спектры поглощения исходных и фторированных образцов сравниваются на рис. 2. Спектральные особенности, проявляющиеся в энергетических интервалах 0,6–1,3 эВ и 1,3–2,0 эВ относятся соответственно к разрешенным электронным переходам между первыми и вторыми парами особенностей в плотности электронных состояний (сингулярности Ван Хова) полупроводниковых УНТ. Пики поглощения в области 2,0–3,0 эВ преимущественно связаны с первыми переходами Ван Хова в УНТ с металлической проводимостью [9]. В результате фторирования интенсивность линий поглощения существенно уменьшается, однако ряд спектральных особенностей образцов УНТ проявляется более четко. Подобный эффект обычно наблюдается при подборе поверхностно активного вещества, позволяющего изолировать УНТ от соседей [10], и может быть связан с увеличением расстояния между нанотрубками в результате фторирования. Наличие особенностей в оптических спектрах поглощения фторированных образцов указывает на то, что некоторые УНТ остались нефторированными, либо присоединили небольшое количество фтора, не оказывающего заметного воздействия на плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми. Интересно, что число особенностей (и их энергетическое положение) практически одинаково для обоих типов УНТ. Отнесение этих особенностей к оптическим переходам в УНТ [11] указывает на то, что большинство нефторированных нанотрубок относятся к $(n, n - 1)$ серии. Целые числа, заключенные в скобки, являются индексами трубки, определяющими способ свертки графитовой полоски в цилиндр [12]. Индексы $(n, n - 1)$ означают, что структура УНТ близка к креслообразным трубкам с характерным максимальным углом спиральности 30°. Можно предпо-

ложить, что УНТ данного типа наиболее инертны к фторированию.

Для проверки этого предположения были проведены квантово-химические расчеты полуэмпирическим методом AM1 электронной структуры для ряда моделей УНТ с близким диаметром, различающихся углом спиральности [13]. На модели два атома фтора были присоединены с противоположных сторон УНТ для уменьшения их взаимного влияния друг на друга и корректной оценки энергии C–F-связи. Геометрия фрагментов исходных и фторированных УНТ была оптимизирована аналитическим методом до величины градиента 10^{-6} ат.ед./Е в рамках пакета программ GAMESS [14]. Энергия C–F-связи $E^{\text{C-F}}$ вычислялась по формуле:

$$E^{\text{C-F}} = E^{\text{(F-УНТ)}} - E^{\text{(УНТ)}} - E^{\text{(2F)}}$$

где первые два члена соответствуют полной энергии фторированной и исходной УНТ, последний член — энергии двух атомов фтора, удаленных друг от друга на расстояние 9 Å. Результаты расчета приведены в таблице и показывают, что энергия C–F-связи увеличивается с уменьшением диаметра УНТ, монотонной зависимости от угла спиральности не наблюдается. Следовательно, причиной того, что УНТ $(n, n - 1)$ серии не фторируются, является их недоступность для фторизирующего агента.

Таблица

Энергия C–F-связи в углеродных нанотрубках разного диаметра и спиральности

Индексы трубки	Угол спиральности, град.	Диаметр, Å	Энергия связи, эВ
(11,1)	4,3	9,0	10,84
(10,3)	12,7	9,2	10,63
(9,5)	20,6	9,6	10,09
(8,7)	27,8	10,2	9,76
(10,5)	19,1	10,4	9,68
(8,8)	30,0	10,5	8,97

Можно предположить, что в двухслойных УНТ остаются нефторированными внутренние оболочки, так как особенности оптического спектра поглощения относятся к УНТ, диаметр которых не превышает 1,3 нм. В случае NiP_{CO} материала может быть затруднено проникновение фторизирующего агента к УНТ, составляющим центральную часть связок. Сохранение связок в результате фторирования, наблюдаемое с помощью ПЭМ, является косвенным подтверждением этого предположения. Тот факт, что в спектрах фторированных образцов однослойных и двухслойных УНТ проявляются особенности, соответствующие нанотрубкам $(n, n - 1)$ серии, может указывать на предпочтительность формирования в условиях газофазного синтеза тонких УНТ с большим углом спиральности.

Характер связывания атомов фтора со стенками однослойных и двухслойных УНТ исследовали методом рентгеноэлектронной спектроскопии. C1s -спектры фторированных УНТ и фторида графита C_2F сравниваются на рис. 3. Спектры были привязаны по

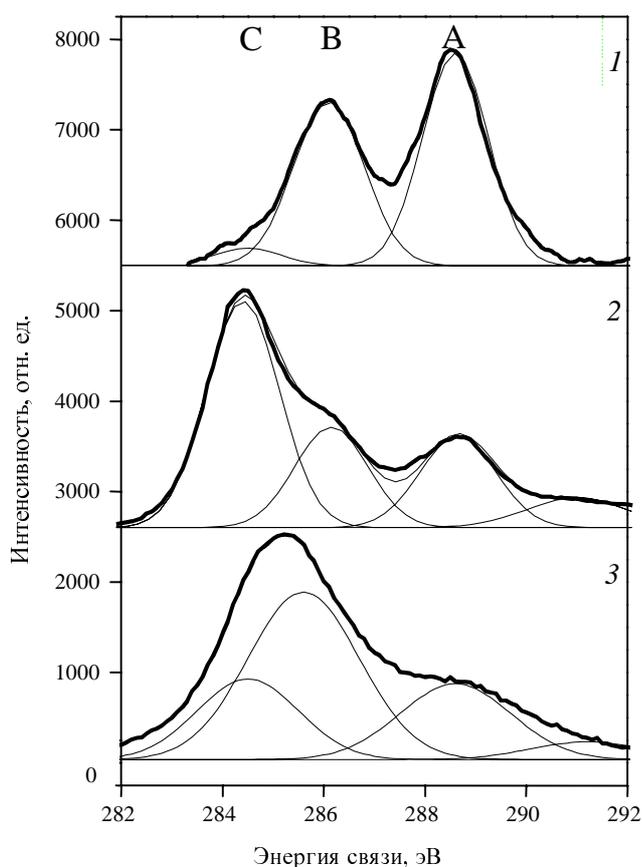


Рис. 3. C1s-спектры фторида графита C₂F (1) и фторированных образцов, содержащих двухслойные (2) и однослойные (3) углеродные нанотрубы. Спектры разложены на компоненты гауссовой формы

положению O1s-линии и разложены на компоненты гауссовой формы. Спектр фторида графита C₂F показывает два основных максимума А и В при 288,6 и 286,1 эВ. Высокоэнергетический максимум соответствует углероду CF-групп, максимум В относится к углероду, связанному с CF-группами. Слабоинтенсивная компонента С может быть отнесена к непрофторированным участкам графита. Спектры фторированных образцов УНТ были разложены на 4 компоненты, появление дополнительной интенсивности в окрестности 291 эВ связано с образованием CF₂-групп на границах дефектов или открытых концах УНТ. По сравнению с C1s-спектром фторида графита C₂F, спектры фторированных УНТ показывают высокую интенсивность компоненты С, соответствующей нефторированным углеродным частицам, что согласуется

с данными оптических спектров поглощения. Состав фторированных областей однослойных и двухслойных УНТ был оценен из отношения интенсивностей компонент А и В и составил CF_{0,33} и CF_{0,49} соответственно. Расстояние между компонентами А и В (ΔE) в спектре фторированных двухслойных УНТ равно 2,5 эВ, что совпадает с величиной, фиксируемой для фторида графита C₂F. В спектре фторированного NiP_{CO} материала значение ΔE увеличивается до 3,0 эВ. Значение ΔE должно зависеть как от стехиометрии объекта, так и, в случае графитовых структур, от присоединения атомов фтора к одной или обеим сторонам графитовой сетки. Фторированные двухслойные УНТ и фторид графита имеют близкий состав, поэтому одинаковые величины ΔE для этих соединений предполагают присоединение атомов фтора, как к внешней, так и к внутренней поверхности УНТ. Увеличение ΔE , обнаруженное в спектре фторированных NiP_{CO} нанотруб, может свидетельствовать о фторировании только внешней поверхности тонких однослойных УНТ.

Авторы признательны О.Г. Абросимову за ПЭМ изображения образцов и Е.М. Пажетнову и А.И. Боронину за измерение C1s-спектров. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-03-32286).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bahr J.L., Tour J.M. J. Mater. Chem., 2002, v. 12, p. 1952–1958.
2. Mickelson E.T., Huffman C.B., Rinzler A.G. e. a. Chem. Phys. Lett., 1998, v. 296, p. 188–194.
3. Mickelson E.T., Chiang I.W., Zimmerman J.L. e. a. J. Phys. Chem. B, 1999, v. 103, p. 4318–4322.
4. Khabashesku V.N., Billups Q.E., Margrave J.L. Acc. Chem. Res., 2002, v. 35, p. 1087–1095.
5. Юданов Н.Ф., Окопуб А.В., Булушева Л.Г. и др. Ж. неорганической химии, 2000, т. 45, с. 1960–1969.
6. Юданов Н.Ф., Украинцева Э.А., Чернявский Л.И., Яковлев И.И. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1989, вып. 3, с. 30–34.
7. Chiang I.W., Brinson B.E., Huang A.Y. e. a. J. Phys. Chem. B, 2001, v. 105, p. 8297–8301.
8. Flahaut E., Bacsa R., Peigney A., Laurent Ch. Chem. Commun., 2003, p. 1442–1443.
9. Itkis M.E., Niyogi S., Meng M.E. e. a. Nano Lett., 2002, v. 2, p. 156–159.
10. Hagen A., Moos G., Talalaev V., Hertel T. Appl. Phys. A, 2004, v. 78, p. 1137–1145.
11. Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C. e. a. Science, 2002, v. 298, p. 2361–2366.
12. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Solid State Commun., 1992, v. 84, p. 201–205.
13. Dewar M.J.S., Zoebisch E.S., Healy E.F., Stewart J.J.P. J. Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 3902–3914.
14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. e. a. J. Comput. Chem., 1993, v. 14, p. 1347–1363.