

МОРФОЛОГИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТА, ДОПИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2014 Д. А. Жукалин, А. В. Тучин, Д. Г. Куликов, А. А. Яценко, Л. А. Битюцкая, А. Н. Лукин

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: d.zhukalin@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2014 г.

Аннотация: При допировании клиноптилолита углеродными нанотрубками (УНТ) из коллоидных растворов выявлено качественное изменение морфологии исходных структур, обусловленное самоорганизацией. Методом ИК-спектроскопии обнаружена нелинейная зависимость интенсивности связи Si-O, Al-O от концентрации УНТ. Для интерпретации полученных экспериментальных данных предложена модель внутреннего сильного электрического поля, возникающего в интерфейсе шапка-УНТ. Локализованное электрическое поле обуславливает взаимодействие клиноптилолита с УНТ.

Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, углеродные нанотрубки, интерфейс, электрическое поле, автоклавный синтез, нанокompозиты, допирование, коллоидный раствор.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве универсального компонента для получения функциональных материалов для электроники, строительства, медицины, металлургии и т. д. широко используются углеродные нанотрубки. Процесс агрегации УНТ является одним из наиболее важных в нанотехнологиях. При агрегации наблюдаются множество различных типов межчастичных взаимодействий, которые необходимо учитывать при получении композиционных и гибридных материалов. Для углеродных нанотрубок [1, 2] наиболее характерны ван-дер-ваальсовы взаимодействия, водородные связи и ковалентное перекрывание. При получении самоорганизованных структур на основе УНТ большой интерес представляют электростатические взаимодействия [3]. В ряде работ [4—6] обнаружена и изучена чувствительность нанотрубок к воздействию внешнего электрического поля. При частоте 500 Гц — 50 МГц и напряжении 10 В происходит ориентирование нанотрубок в различных жидкостях по полю.

Для контроля токсикантов в качестве рабочего вещества сенсора большой интерес представляют природные наноматериалы, такие как цеолиты [7, 8]. Эти материалы являются технологически доступными и эффективными сорбентами и катализаторами. Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию

влияния электростатической активности [9] закрытых УНТ различной симметрии на образование гибридной структуры клиноптилолит — УНТ.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения гибридных материалов использовался синтетический клиноптилолит $(\text{Na, K})_6 [\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и углеродные нанотрубки полученные методом CVD. Синтез клиноптилолита производился автоклавным методом из компонентов: NaOH — 0.188 г; KOH — 0.5 г; H₂O — 80 г; pseudoboemit (источник алюминия) — 0/87 г; köstrosol (источник кремния) — 8/285 г; заправка (кристаллы природного клиноптилолита) — 5 г. Параметры синтеза: температура — 175 °С; время — 336 часа; постоянное вращение автоклава.

Допирование клиноптилолита углеродными нанотрубками производилось двумя методами: 1 — добавление коллоидной суспензии УНТ в реакционную смесь при автоклавном синтезе; 2 — смешение коллоидных растворов исходного чистого синтезированного минерала и УНТ. При получении коллоидных растворов и их смесей использовалась обработка в ультразвуковой ванне (Bandelin SONOREX RK512H).

Смесь коллоидных растворов минеральных компонентов и УНТ наносилась на полированные

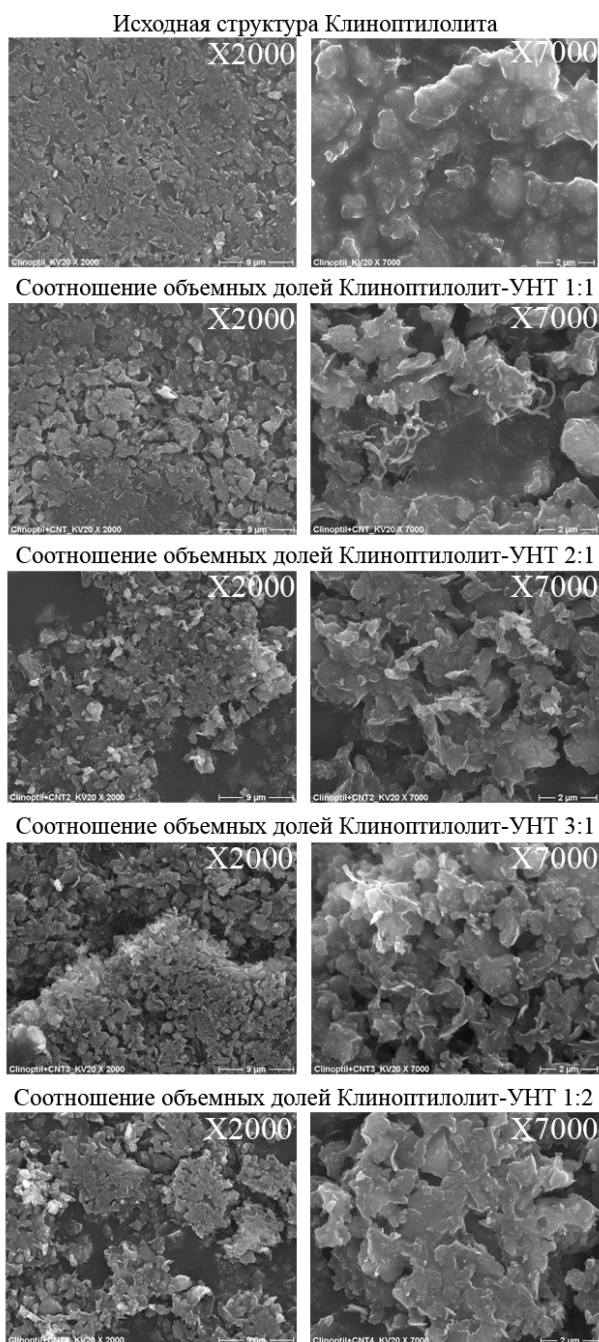


Рис. 1. Морфология гибридных структур Клиноптилолит-УНТ при различной концентрации УНТ полученных методом коллоидного синтеза из водной среды при комнатной температуре

монокристаллические кремниевые подложки. В процессе испарения диспергирующей среды (воды) при 45°C происходил переход разбавленного коллоидного раствора в высококонцентрированную дисперсную систему. Для изучения морфологии поверхности исследуемых образцов гибридных наноматериалов использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3200N (Япония),

имеющий энергодисперсионные приставки для элементного анализа. Для снятия электростатических эффектов образцы укреплялись на предметный столик с помощью липкого проводящего скотча. Для увеличения разрешения на образцы напылялась плёнка золота толщиной 40 нм. Сканирование проводилось при ускоряющем напряжении электронов 20 кВ. ИК-спектроскопия осуществлялась на приборе BRUKER.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния концентрации УНТ на морфологию и структуру гибридных материалов было приготовлено 4 серии образцов с различным соотношением объемных долей коллоидных растворов Клиноптилолита-УНТ (1 : 1, 2 : 1, 3 : 1, 1 : 2). Изменение морфологии и ИК-спектры сравнивались с чистыми структурами (рис. 1). Добавление УНТ с возрастающей концентрацией оказывает различное влияние на морфологию структуры. Наиболее ярко взаимодействие УНТ проявляется в структуре с максимальным соотношением 1 : 2. Эти структуры не являются гетерогенными. Это позволяет предполагать, что при определенных стехиометрических соотношениях минерал-УНТ происходит процесс, аналогичный химической реакции с образованием «соединения» — нанокompозита. В такой структуре УНТ следует рассматривать не армирующим, а фазообразующим компонентом.

Подтверждением гипотезы квазихимического взаимодействия клиноптилолита с УНТ являются ИК-спектры (рис. 2). Перед съёмкой образцы были растолчены в порошок в агатовой ступе. Со всех образцов были сняты ИК-спектры методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием соответствующей приставки в диапазоне от 500 см^{-1} до 4000 см^{-1} . Полученные результаты обработаны в программах OMNIC и OriginPro7.5. При добавлении УНТ резко возрастает интенсивность связи Si-O и Al-O. Максимальная интенсивность наблюдается в самоорганизованной структуре клиноптилолит-УНТ (1 : 2).

Учитывая химическую индифферентность УНТ в условиях коллоидного синтеза образование гибридов клиноптилолит-УНТ можно трактовать особенностями электронной структуры ограниченных УНТ, связанных с возникновением локализованных зарядов.

Часто УНТ рассматривают как цилиндрические бездефектные проводники с малым сопротивлени-

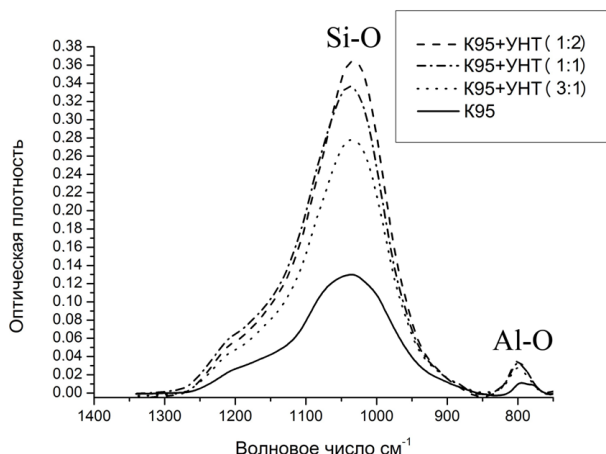


Рис. 2. ИК-спектры гибридных структур клиноптилолита допированного УНТ при различных концентрациях

ем, не имеющие локальных зарядов. Данное приближение применимо для бездефектных, нефункционализированных бесконечных трубок. Ограничение длины УНТ требует учета основного дефекта — концов трубки. Расчеты электронной структуры закрытых УНТ выполнялись полуэмпирическим методом AM1 с использованием программного комплекса Gaussian (супервычислительный центр Воронежского государственного университета).

Рассмотрим ограниченные по длине УНТ (5,5). На границе раздела шапки трубки формируются двумя половинами фуллерена C_{60} , рассеянного перпендикулярно оси $C5v$. Граница между основ-

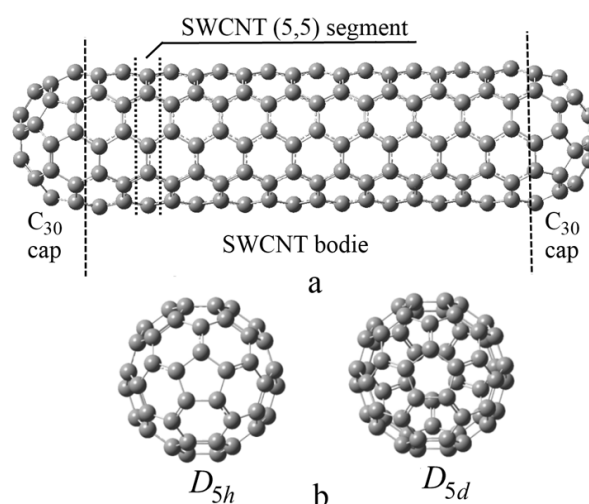


Рис. 3. Структура закрытой УНТ (5,5) (a) и взаимная ориентация двух полушарий C_{60} закрытой УНТ (5,5) для симметрий D_{5h} и D_{5d} (b).

ным телом УНТ и шапкой формируется двумя кольцами, содержащих по десять атомов углерода. Одно кольцо представляет собой стороны шестиугольников тела трубки, второе кольцо — стороны пятиугольников шапки УНТ. Поэтому границу между УНТ и фуллереновой шапкой можно рассматривать как интерфейс границу между телом трубки и шапкой (рис. 3).

Перераспределение заряда в интерфейсе шапка/ОУНТ (5,5) локальное: атомы углерода кольца шап-

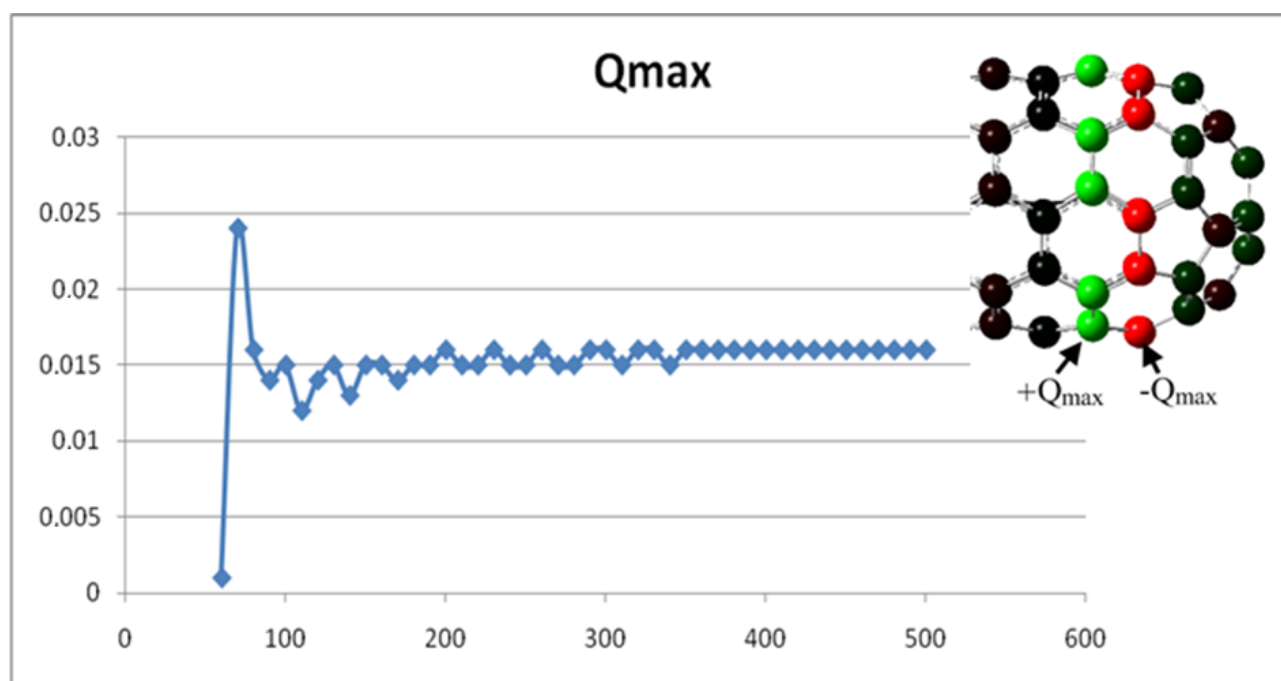


Рис. 4. Модуль максимального эффективного заряда в интерфейсе шапка/УНТ (5,5) в зависимости от числа атомов n

ки оттягивают электронную плотность от атомов кольца основного тела трубки. Зависимость модуля максимального эффективного заряда от длины ОУНТ носит немонотонный характер, быстро сходящийся к постоянной величине $Q_{\max}=0.017$ (рис. 4).

Таким образом, модуль максимального эффективного заряда в интерфейсе шапка-УНТ от длины трубки быстро достигает насыщения. Область заряда, порождающая сильные электрические поля ($\sim 10^8$ — 10^9 В/м), можно считать локализованной. Эту область можно рассматривать как активные заряженные центры, обуславливающие взаимодействие минерал-УНТ.

Данная работа выполнена по проекту FP7-IRSES-295260 «ECONANOSORB» при поддержке акций Марии Кюри седьмой рамочной программы Европейского союза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lan Y., Wang Y. and Ren Z. F. // Adv. In Phys. V. 60. № 4. 2011. P.553—678.
2. Glukhova O. E., Kolesnikova A. S., Torgashov G. V., Buyanova Z. I. // Physics of the Solid State. 2010. V. 52. № 6. P. 1323—1328.
3. Walker D., Kowalczyk B., Olvera de la Cruz M., Grzybowski B. // Electrostatics at the nanoscale Nanoscale J. 2011. V. 3. P. 1316—1344.
4. Chen X. Q., Saito T., Yamada H., and Matsushige K. // Appl. Phys. Lett. 2001. № 78. P. 3714—3716.
5. Yamamoto K., Akita S., and Nakayama Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. № 35. P. L917—L918.
6. Bubke K., Gnewuch H., Hempstead M., Hammer J. and Green M. L.H. // Appl. Phys. Lett. 1997. № 71. P. 1906—1908.
7. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: 1976. 781 с.
8. Смит Дж. Химия цеолитов и катализ на них. / Пер. с англ., М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 11—13.
9. Abanshin N. P., Garfinkel B. I., Yakunin A. // Technical Phys. Lett. 2011. V. 37. № 7. P. 94—102.

Жукалин Дмитрий Алексеевич — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Тучин Андрей В. — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: a.tuchin@bk.ru

Куликов Денис — аспирант кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: denko.90@mail.ru

Яценко Анна — студентка кафедры физики твёрдого тела и нано-структур, Воронежский государственный университет; e-mail: anjuta_ona@mail.ru

Битюцкая Лариса Александровна — к. х. н., доцент кафедры физики полупроводников и микроэлектроники, Воронежский государственный университет; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Лукин Анатолий Николаевич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твёрдого тела и нано-структур, Воронежский государственный университет; e-mail: alukin43@mail.ru

Zhukalin Dmitry A. — postgraduate student of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; e-mail: d.zhukalin@mail.ru

Tuchin Andrey V. — postgraduate student of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; e-mail: a.tuchin@bk.ru

Kulikov Denis — postgraduate student of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; e-mail: denko.90@mail.ru

Yatsenko Anna A. — student of the Solid State Physics and Nanostructures Chair, Voronezh State University; e-mail: anjuta_ona@mail.ru

Bitiutskaya Larisa A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physics of Semiconductors and Microelectronics Chair, Voronezh State University; e-mail: me144@phys.vsu.ru

Lukin Anatoly N. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Solid State Physics and Nanostructures Chair, Voronezh State University; e-mail: alukin43@mail.ru