

Б.І. Ільків¹, С.С. Петровська¹, О.О. Фоя¹, О.Ю. Хижун¹,
М.М. Перегіняк², Я.В. Зауличний^{1,2}

Взаємодія наночастинок аеросилу з високопористими вуглецевими матеріалами, отриманими внаслідок обгару. II. Зміна енергетичного розподілу валентних електронів нанокремнезему і активованого вуглецю внаслідок механо- хімічної обробки

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Крижанівського, 3, м. Київ, 03680, Україна, e-mail: b_ilkiv@ukr.net

²Національний технічний університет України «КПІ» вул. Політехнічна, 35,
м. Київ 03056, Україна,

Методом ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії досліджено вплив механо-хімічної активації на електронну структуру компонент сумішей нанокремнезему та активованого вуглецю. З метою виявлення утворення хімічних зв'язків між атомами компонент суміші внаслідок механо-хімічної активації методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено енергії зв'язку C1s, O1s та Si2p-електронів. Виявлено, що внаслідок механо-хімічної активації суміші активованого вуглецю і нанокремнезему між атомами в достатньо глибоких приповерхневих шарах утворюються зв'язки за схемою Si-C-O.

Ключові слова: нанокремнезем, активований вуглець, емісійна смуга, електронна структура, рентгенівська емісійна спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія, силосанові зв'язки

Стаття постуила до редакції 12.09.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

I. Енергетичний перерозподіл валентних електронів внаслідок синтезу SiO₂/AB наноконкомпозитів

Відомо, що зменшення розмірів наночастинок аеросилів від A50/AB до A500/AB призводить до звуження енергетичного розподілу в низькоенергетичний бік завдяки збільшенню кількості релаксованих Ор_π-зв'язків між поверхневими атомами [1].

Внаслідок механо-хімічної активації (МХА) [2] аеросилів в суміші з високопористим вуглецем електронна структура SiO₂ і вуглецю може змінитися за рахунок окремого подрібнення грубих частинок SiO₂, особливо в фракції A50 або через утворення хімічних зв'язків з іншими компонентом, тобто з вуглецем, після розриву релаксованих Ор_π-зв'язків.

Перший випадок проаналізований в [1], тому необхідно розглянути другий випадок.

В результаті МХА сумішей аеросилів і високопористого вуглецю при контактному терті наночастинок виникають досить високі локальні

температури. Внаслідок цього може відбуватися: а) механічне зчеплення частинок завдяки втисканню одна в одну; б) спікання частинок в місцях контакту за рахунок дифузії атомів; в) механосинтез з утворенням хімічних зв'язків, тобто виникнення нової системи SiO₂/AB; г) втрати кисню внаслідок заміщення його вуглецем.

В першому випадку енергетичний розподіл валентних електронів кисню, кремнію і вуглецю не повинен змінюватись. В другому випадку можливі невеликі зміни в енергетичному розподілі якоїсь однієї з компонент, як правило в області енергій, яка відповідає слабозв'язаним електронам. Однак порівняльний аналіз СК_{α-}, ОК_{α-} та SiL_{α-} спектрів емісії свідчить про значні зміни відносних інтенсивностей та форми цих спектрів, а також залежність цих змін від розмірів наночастинок SiO₂. і варіанти а) та б) є малоімовірними. Тому значні зміни в електронній структурі можливі лише за умови реалізації припущень в) і г).

Для з'ясування впливу МХА сумішей SiO₂/AB на електронну структуру обох компонент спочатку проведемо порівняльний аналіз СК_{α-}, ОК_{α-} та SiL_{α-}

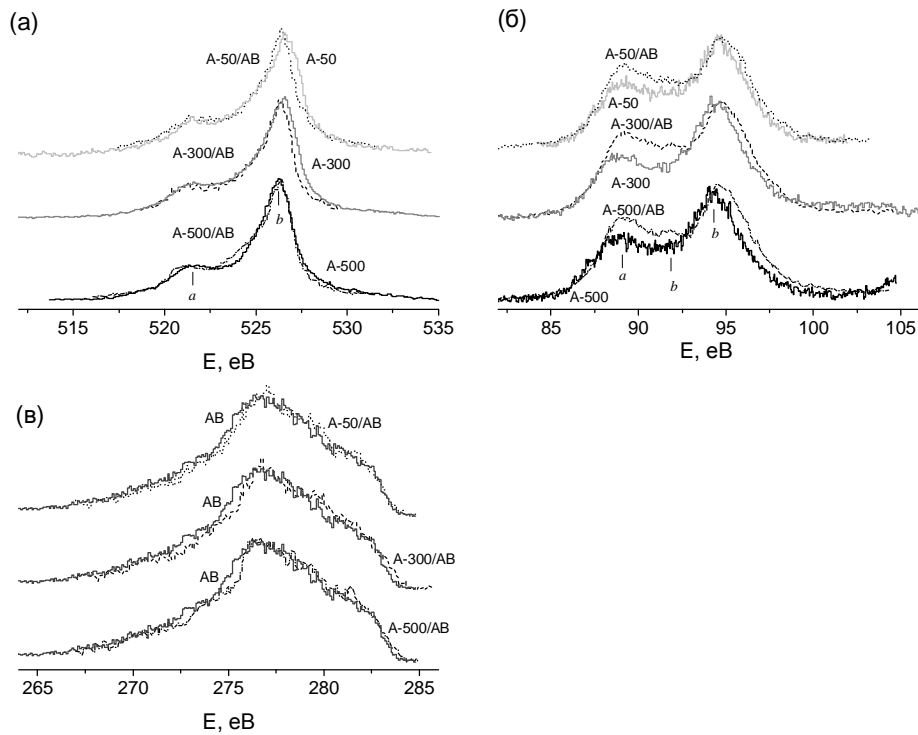


Рис. 1. Порівняння рентгенівських емісійних OK_{α} - (а), SiL_{α} - (б) та CK_{α} -смуг (в), отриманих від чистих композитів A50, A300, A500 та після МХА цих сумішей A50/AB, A300/AB, A500/AB.

смуг емісії вихідних компонент до і після синтезу (рис. 1).

Із порівняння OK_{α} -смуг, отриманих від аеросилів та їх сумішей з активованим вуглецем після МХА, видно, що високоенергетичні максимуми "b", які відображають незв'язуючі Or -стани в валентних смугах звужені в спектрах сумішей за рахунок зміщення в низькоенергетичний бік короткохвильового контуру. Вказане зміщення зменшується при зменшенні розмірів наночастинок SiO_2 . Це привело до зміщення енергетичного положення піку "b" OK_{α} -смуги (рис. 1,а). Таку зміну спектру можна було б зв'язати з подрібненням, яке зменшується при зростанні питомої поверхні аеросилів в композитах.

Однак порівняння OK_{α} -смуг, отриманих від суміші A50/AB та від чистого аеросилу A500 (рис. 2), показало, що їх високоенергетичні контури співпадають, а низькоенергетичний контур максимуму "b" OK_{α} -смуги зразка A50/AB зміщений в короткохвильовий бік, в результаті чого вказаний максимум виявився вужчим. Це свідчить про те, що виявлені зміни OK_{α} -спектру не є наслідком лише подрібнення наночастинок.

Для з'ясування того, яке припущення слід розглядати, проаналізуємо порівняння SiL_{α} -смуг емісії чистих аеросилів A50, A300, A500 та сумішей A50/AB, A300/AB, A500/AB (рис. 1). Видно що SiL_{α} -смуги композитів ширші за рахунок зміщення короткохвильового контуру підсмуги "c" у високоенергетичний бік. При цьому зміщення цього контуру зростає від 0,35eV в спектрі композиту A50/AB до 0,5eV для A300/AB і 0,8eV для A500/AB.

Слід зауважити, що вказані зміни SiL_{α} -смуг мають протилежний характер до змін OK_{α} -смуг. Крім того, в області енергій, які відповідають мінімуму, що розділяє підсмуги "a" і "c" в SiL_{α} -спектрах A50/AB, A300/AB та A500/AB, виникає максимум "b" інтенсивність і відокремленість якого зростає при зменшенні розмірів наночастинок SiO_2 . В області енергій (88 ÷ 93 eV) інтенсивність підсмуг "a" SiL_{α} -спектру сумішей A50/C, A300/C, A500/C в порівнянні з чистими A50, A300, A500 зростає на 29 ÷ 38 %, збільшуючись із зменшенням розмірів наночастинок (рис. 1,б). Все це разом вказує на те, що при МХА досліджених сумішей, енергетичний перерозподіл валентних електронів є наслідком реалізації припущення в). Втрата кисню повинна була б призвести до зниження низькоенергетичного

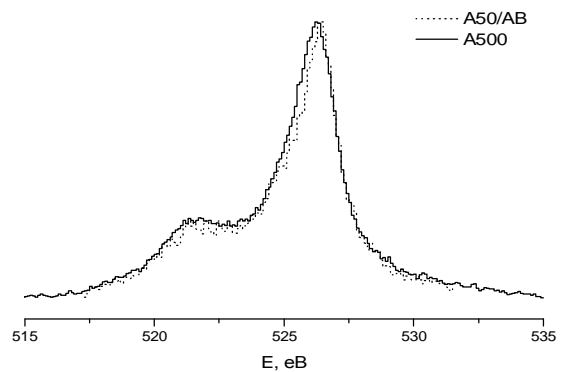


Рис. 2. Порівняння рентгенівських емісійних OK_{α} -смуг, отриманих від чистого композиту A500 та покритого вуглецем A50/AB після МХА.

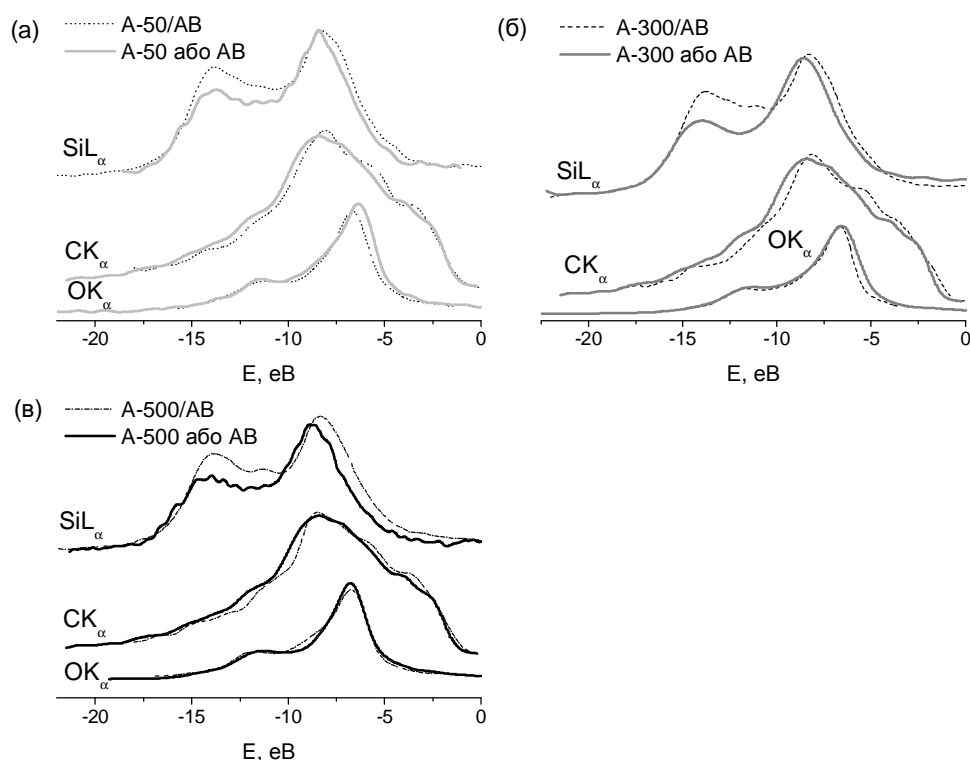


Рис. 3. Суміщення рентгенівських емісійних смуг в єдиній енергетичній шкалі відносно рівня Фермі фотоелектронного спектрометра UHV–Analysis System SiL_{α} -, CK_{α} - та OK_{α} - смуг емісії, отриманих від чистих композитів SiO_2 та покритих вуглецем SiO_2/AB після МХА: а) A50/AB; б) A300/AB, в) A500/AB.

максимуму SiL_{α} -смуги, як це відбувалося при переході від TiO_2 до TiO [3].

Підтвердженням цього є зміни форми CK_{α} -смуг високопористого вуглецю після МХА в сумішах з A50/AB, A300/AB та A500/AB. Вони проявляються в зниженні інтенсивності і зростанні розділеності особливостей CK_{α} -смуг в низькоенергетичній вітці спектру, яка відображає ковалентно-зв'язуючі sp^2 -орбіталі (рис. 1в).

Таким чином з проведеного аналізу порівняння CK_{α} -, OK_{α} - та SiL_{α} - смуг емісії, які відповідно відображають енергетичний розподіл Sp -, Op - та $Sispd$ - електронних станів, видно, що після МХА сумішей відбувається перерозподіл валентних Sp -, Op - та $Sispd$ -електронів в результаті якого знижується заселеність незв'язуючих Op -станів і дуже суттєво зростає заселеність $Sispd$ -станів, особливо в низькоенергетичній області, яка відповідає підсмугі "а", що відображає Sis -стани задіяні в ковалентній компоненті хімічного зв'язку. При цьому також зростає заселеність більш високоенергетичних $Sisd$ -станів, що відображається підсмугою "с" (рис. 1б). Зниження заселеності незв'язуючих Op -станів та зростання заселеності Sis -станів є, очевидно, результатом переходу електронів із незв'язуючих Op - станів SiO_2 в Sis -стани (такі переходи дозволені правилами відбору $\Delta l=1$) Такий перехід можливий при збільшенні вкладу енергетичних Sis -рівнів, положення яких

нижче, ніж енергія Op -незв'язуючих станів. Це можливо тоді коли внаслідок міжатомної взаємодії вуглеців з атомами SiO_2 , відбувається додаткове розщеплення рівнів кремнію.

Щоб з'ясувати характер енергетичного перерозподілу валентних електронів внаслідок МХА необхідно проаналізувати зміни енергетичних розподілів електронів усіх атомів, що входять до сумішей SiO_2/AB , зведених в єдину енергетичну шкалу відносно рівня Фермі електронного спектрометра UHV–Analysis System (рис. 3) за даними про енергії зв'язку $C1s$, $O1s$ та $Si2p$ -електронів (табл. 1).

Таблиця 1
Енергії зв'язку $C1s$, $O1s$ та $Si2p$ -електронів

Матеріал	Енергія зв'язку електронів (eB)		
	$C1s$	$O1s$	$Si2p$
C40	284,5	-	-
A50	-	533,3	103,9
A300	-	533,3	103,9
A500	-	533,4	104,1
A50/AB	284,7	533,0	103,9
A300/AB	284,7	533,0	103,7
A500/AB	284,7	533,3	103,9

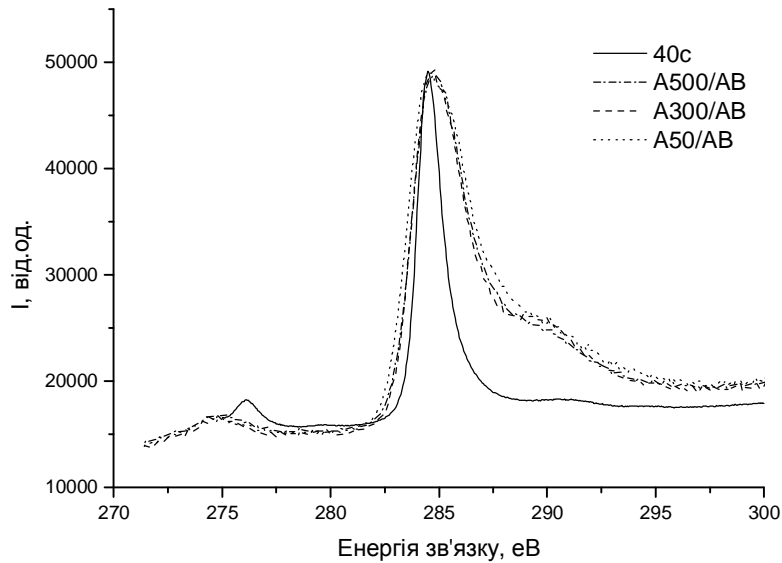


Рис. 4. РФС енергії зв'язку C1s- лінії чистого вуглецю після 40 %-го обгару та композитів A50/AB, A300/AB та A500/AB.

Із наведеного суміщення смуг емісії видно, що при переході від аеросилів і активованого вуглецю до композитів зниження заселеності високоенергетичних незв'язуючих станів кисню супроводжується зростанням заселеності $Sp\pi + p\sigma$ -змішаних станів та Sid - станів [4] в високоенергетичній області (-3,0;-7,0 eВ) валентної зони. При цьому зростання заселеності $Sp\pi + p\sigma$ - станів знижується при переході від композиту A50/AB до A300/AB і A500/AB, а збільшення заселеності Sid -станів навпаки в цьому ряду зростає. Такий перерозподіл заселеності в цій області енергій свідчить про виникнення гібридних $Sp\pi + p\sigma$ станів, задіяних в Si-C-O зв'язках, які утворюються внаслідок МХА. Більше зростання заселеності Sid -станів в $Sid + Sp\pi + p\sigma$ -зв'язках, ніж Sp -орбіталей енергетично тим, що перехід електронів із Op - станів в Sid – дозволений правилами відбору $\Delta l = 1$. Це підтверджується і тим, що менше зниження заселеностей Op -незв'язуючих станів при зростанні дисперсності аеросилів супроводжується зменшенням підвищення заселеності Sp -станів, оскільки зростає вклад електронів в $Sisd$ -гібридних станах внаслідок зниження вкладу орбіта лей p -симетрії в Si-C-O зв'язках.

Так як перехід електронів із Op - в s - і d -стани є найбільш інтенсивними, а Si-C-O зв'язки, очевидно, повинні носити ковалентний характер, то найбільша кількість електронних станів, які виникли при розщепленні енергетичних рівнів внаслідок утворення Si-C-O-зв'язків, повинна спостерігатись в низькоенергетичній частині валентної зони. Дійсно, аналіз низькоенергетичної вітки показав, що в області енергій, де в SK_{α} -спектрах відображаються sp^2 -гібридні стани, відбувається зниження інтенсивності SK_{α} -смузи за рахунок вкладу тут станів s -симетрії.

Крім того, поява і зростання інтенсивності максимуму "b" в розподілі $Sisd$ -електронів при

зменшенні розмірів наночастинок SiO_2 , підвищення вкладу Op -станів в низькоенергетичній вітці свідчить про утворення ковалентно-зв'язуючої підсмузи, яка забезпечується $Op\pi + Sispd + Cp$ -гібридними станами. Це підтверджується розділенням особливості "b" в SK_{α} -смузі, яка знаходиться в цій області енергій.

Тому на підставі проведеного аналізу можна стверджувати, що при взаємодії компонент суміші SiO_2/AB утворюються Si-C-O-зв'язки внаслідок додаткового розщеплення Sis і Cp -станів (зокрема тих, які в активованому вуглецю утворювали π -зв'язки) і заселення їх електронами, які займали Op -незв'язуючі стани в SiO_2 .

Утворення хімічних зв'язків між атомами компонент суміші внаслідок МХА повинно відобразитися на енергіях зв'язку C1s, O1s та Si2p-електронів. Порівняння C1s- лінії чистого вуглецю після 40%-го обгару та композитів (рис. 4) показали, що розширення C1s-лінії в низькоенергетичну область для зразків A50/AB, A300/AB і A500/AB є наслідком утворення C-O-зв'язків, яким відповідає енергія зв'язку C1s-електронів 286,7eВ і 288,6eВ [5] а неперервне розширення C1s-свідчить про наявність іонів вуглецю з різними зарядовими станами в залежності від переносу заряду від вуглецю до кисню, який частково компенсує кількість електронів в незв'язуючих станах, які перейшли в ковалентно-зв'язуючі Sis -стани. Однак поряд з цим C1s- лінія розширюється в низькоенергетичний бік, що свідчить також про наявність атомів вуглецю зі збільшеним зарядом за рахунок підвищення заселеності $Sp\pi + p\sigma$ -рівнів, яка відмічалась вище.

Наявність C-O-зв'язків підтверджено тим, що O1s-лінії компонент зсунуті в низькоенергетичний бік по відношенню до ліній чистих аеросилів (рис. 5). При чому лінія, отримана від A50/AB, розширена в бік низьких енергій на 0,4eВ, тоді як для A300/AB і A500/AB зсунуті як ціле в цей бік на 0,2eВ і 0,3 eВ.

Зростання заселеності $Sisd$ -станів також

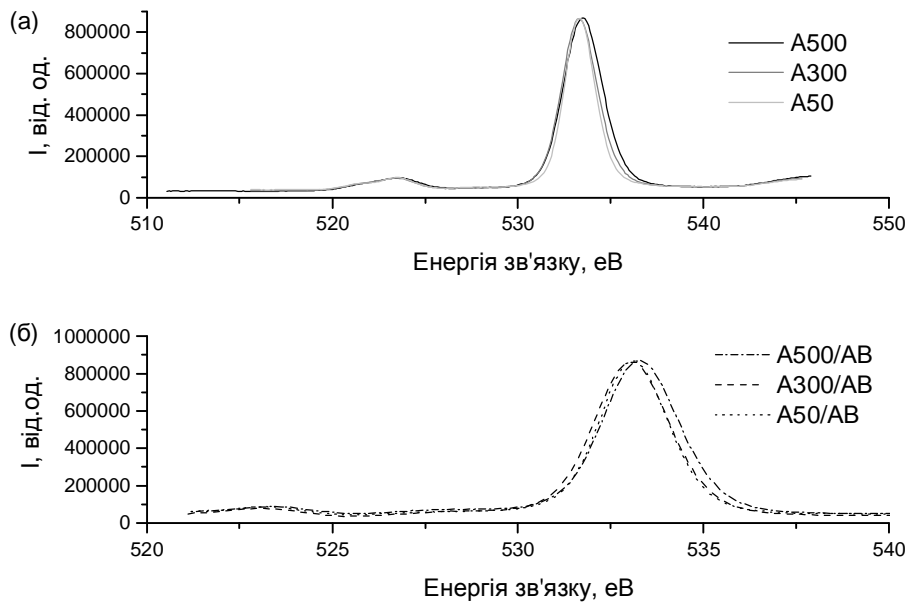


Рис. 5. РФС енергії зв'язку O1s- лінії чистих аеросилів (а) та композитів A50/AB, A300/AB, A500/AB (б)

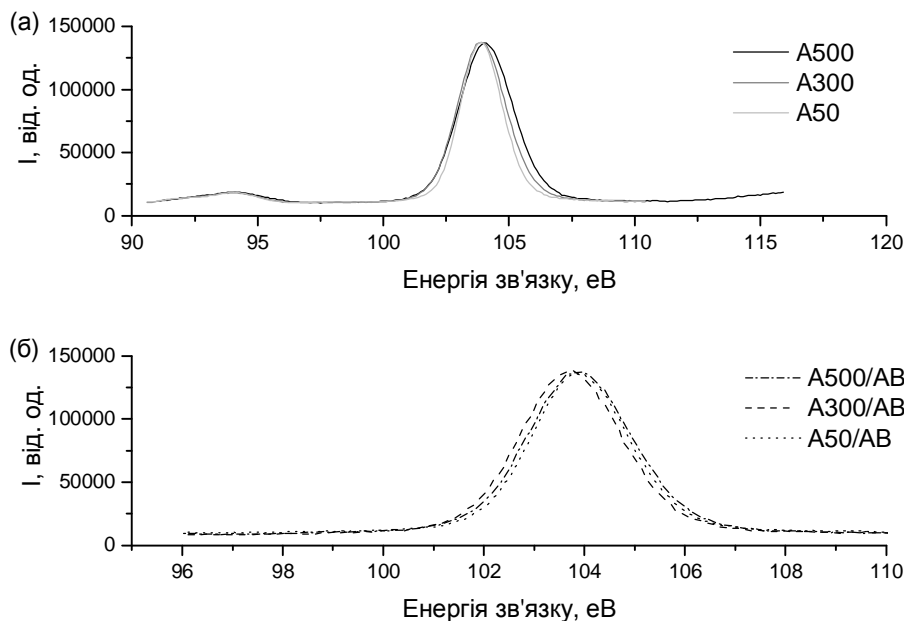


Рис. 6. РФС енергії зв'язку Si2p-ліній чистих аеросилів (а) та композитів A50/AB, A300/AB, A500/AB (б).

підтверджується зміщенням в низькоенергетичний бік Si2p-ліній фотоелектронного спектру, особливо в A300/AB і A500/AB на 0,2eV і 0,1eV. Деяке розширення Si2p-лінії, отриманої від A50/AB, як в низькоенергетичний так і в високоенергетичний бік, очевидно, зв'язане з більш можливою зарядкою крупніших наночастинок SiO₂ в порівнянні з A300/AB і A500/AB і меншим переносом електронів в Si_{1s}-стани, які описані вище (рис.6).

Виникнення Si-O-C-зв'язків композиту SiO₂/AB можливе завдяки твердофазним реакціям внаслідок

МХА або в результаті дифузії в приповерхневих контурних шарах між SiO₂ і вуглецем. В обох випадках при зменшенні розмірів наночастинок і однакових вагових співвідношеннях відносні пікові інтенсивності OK_α- і СК_α-емісійних смуг, які отримувались при одночасному записі в однакових експериментальних умовах, повинні бути однакові. В той же час дослідження СК_α-смуг в композитах A50/AB, A300/AB та A500/AB показали, що при їх вимірюванні з однаковими піковими інтенсивностями інтенсивності OK_α-смуг емісії, які в

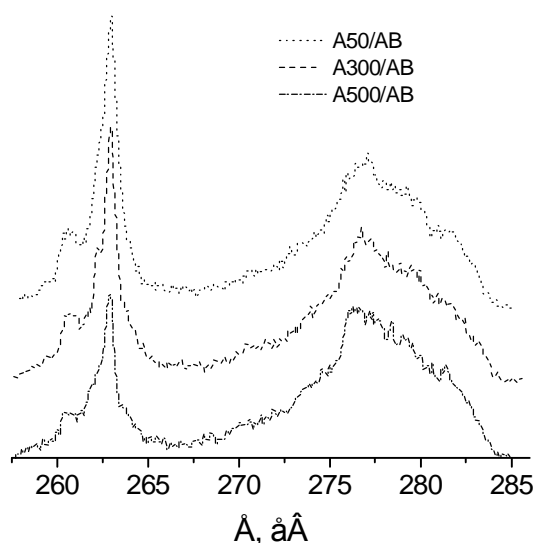


Рис. 7. OK_{α} - смуга (в другому порядку дифракції) та CK_{α} - смуга емісії (в першому порядку дифракції), композитів SiO_2/AB (A50/AB, A300/AB, A500/AB), нормованих на пікову інтенсивність CK_{α} - смуги, отримані під час одного запису спектру.

другому порядку проявлялись в області $h\nu = (266 \div 266 \text{ eV})$, прилеглий до CK_{α} -смуг за межами дна валентної зони вуглецю дуже сильно залежать від розміру частинок SiO_2 (рис. 7).

$$E_{OK_{\alpha}}^{2\text{порядок}} = \frac{1}{2} E_{OK_{\alpha}}^{1\text{порядок}}$$

А саме пікові співвідношення інтенсивностей OK_{α} - та CK_{α} -емісійних смуг ($I_{OK_{\alpha}}/I_{CK_{\alpha}}$) композитів, отриманих після МХА A50/AB, A300/AB, A500/AB, зменшуються при зростанні питомої поверхні аеросилів від 2,32 для A50 до 1,86 для A300 і 1,1 для A500 при однакових співвідношення компонентів в

шихті для всіх зразків. Така зміна співвідношень $I_{OK_{\alpha}}/I_{CK_{\alpha}}$ під час синтезу можлива за двох умов: 1) втрачається кисень із SiO_2 ; 2) в пори вуглецевого матеріалу проникає більша кількість наночастинок SiO_2 . За першої умови зменшення вмісту кисню вдвічі повинно привести до розпаду SiO_2 і виділення кремнію. Однак рентгенодифракційними методами фаза кремнію зафіксована не була. Якщо б навіть кремній виділився в аморфному вигляді, то це привело би до повної зміни форми SiL_{α} -смуги емісії. Таким чином, можна стверджувати, що зменшення інтенсивності смуги кисню при зменшенні розмірів наночастинок SiO_2 є наслідком проникнення більшої кількості менших наночастинок в пори вуглецю при МХА композитів (SiO_2/AB). В результаті цього до атомів кисню долітає менше електронів, а також частина випромінених киснем фотонів поглинається або розсіюється атомами вуглецю.

Висновки

Внаслідок МХА суміші активованого вуглецю і нанокремнезему виникають хімічні зв'язки між атомами компонент:

1) енергетичний розподіл Op і $Sisd$ -станів свідчить про наявність зв'язків Si-O з деяким перерозподілом заселеності цих станів;

2) розширення $C1s$ -лінії в композитах більш ніж в двічі свідчить про утворення C-O- зв'язків з різними зарядженими іонами вуглецю;

3) зростання заселеності $Sisd$ рівнів особливо в ковалентно-зв'язуючих станах та зниження інтенсивності CK_{α} -смуг емісії в області, де відображаються sp^2 -гібридні орбіталі за рахунок зростання вкладу до sp^2 -орбіталей s -станів, доводить те, що утворюються Si-C-зв'язки.

Тому можна констатувати, що в досліджених нанокompозитах між атомами в достатньо глибоких приповерхневих шарах утворились трьохмісткові зв'язки за схемою Si-C-O.

- [1] Ja.V. Zaulichnij, O.O. Foja, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, I.F. Mironjuk, T.V. Gergel', V.L. Cheljadin. *Fizika i himija tverdogo tila*. 9(4), 767 (2008).
- [2] B.I. Il'kiv, S.S. Petrovs'ka, Ja.V. Zaulichnij, V.M. Gun'ko, V.I. Zarko. *Fizika i himija tverdogo tila*. 13(1), 102 (2012).
- [3] Ja.V. Zaulichnij, O.O. Foja, V.L. Bekenev, V.I. Zarko, V.M. Gun'ko, M.V. Karpec'. *Fizika i himija tverdogo tila*. 11(1), 113 (2010).
- [4] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, M. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown. *Carbon*. 43, 153 (2005).

B.I. Ilkiv¹, S.S. Petrovska¹, O.O. Foya¹, O.Yu. Khyzhun¹,
M.M. Pereginiak², Ya.V. Zaulychnyy^{1,2}

Interaction of Aerosil Nanoparticles with High-Porous Carbon Materials Obtained Due to Burn-off.

II. Change of Energy Distribution of Valence Electrons of Nanosilica and Activated Carbon Due To Mechanochemical Treatment

¹*Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU,*

3, Krzhynivsky Str., Kyiv, 03680, Ukraine, +38-044-424-33-64, e-mail: b_ilkiv@ukr.net

²*National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*

Engineering-physical faculty, 35 Politekhnichna Str., Kyiv 03056, Ukraine, +38-044-406-83-70

Effect of mechanochemical activation on the electronic structure of components of nanosilica and activated carbon mixture was investigated by the ultrasoft X-ray emission spectroscopy method. Binding energy of C1s, O1s та Si2p-electrons was studied by the X-ray photoelectron spectroscopy method for the purpose of revealing of chemical bonds formation between component atoms of mixture due to mechanochemical activation. It was found that bonds between atoms in deep enough nearsurface layers form according to scheme Si-C-O in result of mechanochemical activation of nanosilica and activated carbon mixture.