

Л.С. ЛІСЮК, В.М. ОГЕНКО, С.В. ВОЛКОВ

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО СФОРМОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ МЕТАЛІВ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ

Викладено результати досліджень вуглецевих нанорозмірних структур, які одержано із органічних ароматичних сполук на/в поверхневому шарі анодно окисдованих вентильних металів.

Вступ

Вуглецеві нанорозмірні, наноструктурні і композитні матеріали є перспективними об'єктами для використання в багатьох сучасних хімічних технологіях, що зумовлює постійно високу увагу до різноманітних методів їх синтезу, стабілізації та надання заданих функціональних властивостей.

Методика експерименту

Вуглецеві наноструктури синтезовано за розробленим нами методом [1] у приповерхневому оксидному шарі металів вентильної групи (Al, Ti, Ta) внаслідок дії електричного поля (величина напруги 30–50 В) на ароматичні вуглеводні, які вводили в простір термостатованої електрохімічної комірки над електролітом, при кімнатній температурі. Утворення провідних вуглецевих структур ініціюється й супроводжується іскровими розрядами. Перебіг процесу контролюється зміною прикладеної напруги. Після завершення електрохімічного оброблення модифіковані металеві електроди промивали дистильованою водою й висушували на повітрі.

Результати досліджень і їх обговорення

Характерною особливістю синтезованих модифікацій і сполук вуглецю є фрактальна будова (рис. 1), яка проявляється в різних геометричних формах. Утворення подібних фрактальних структур спостерігається при протіканні рідини через тверді поруваті матеріали, при проходженні газових бульбашок через в'язку рідину, а також при виникненні у діелектричному середовищі розгалужених електричних розрядів [2]. Утворення в діелектричному середовищі довкола металевого електроду каналів провідності вірогідно зумовлене формуванням в ході реакції різних перколяційних кластерів вуглецю.

Методом скануючої електронної мікроскопії ("Tesla", ЧССР) показано, що залежно від умов експерименту одержуються кілька видів вуглецевих структур, які доволі часто відтворюються, щоб можна було їх ідентифікувати як типові морфологічні форми [3]. На мікрофотографіях вуглецевих утворень (рис. 1) присутні численні розгалужені волокна, що складаються із тонких субволокон, а також сферичні, тороїдні та інші елементи.

© Л.С. Лисюк, В.М. Огенко, С.В. Волков, 2011

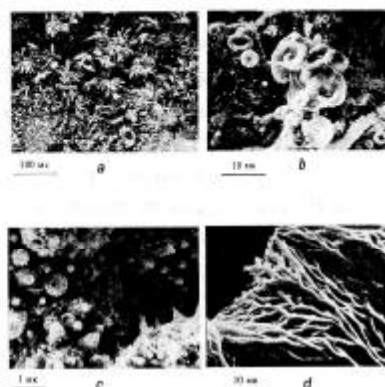


Рис. 1. Електронні мікрофотографії вуглецевих структур на поверхні окисдованого Al

Методом рентгенофотоелектронної спектроскопії ("Kratos" Analytical Series 800, XPS) проаналізовано хімічний склад цих вуглецевих утворень. В РФЕ спектрах зафіксовано основну лінію електрона C1s з енергією зв'язку 284,09 eV (80%) і два піки при розкладі широкій частини спектра при 285,45 й 287,2 eV, що близько до енергій зв'язків C–C й C–H.

Утворена складна композитна система складається із фрагментів полі-*p*-фенілену, включень графітзованого й аморфного вуглецю та поліциклічних ароматичних вуглеводнів [4]. В цілому такий полівуглецевий композит можна трактувати як б-С:Н-плівки.

Для виділення полі-*p*-фенілену з масиву аморфних вуглецевих наноструктур використано метод високотемпературного (600°C) випаровування у вакуумі з осадженням пари на охолоджувану алюмінієву підложку. В мас-спектрометричних дослідженнях з лазерною десорбцією й іонізацією напилених плівок показано присутність молекулярних фрагментів із величинами m/z , що утворюють ряд: $(C_6H_4)_5^+$, $(C_6H_4)_6^+$, $(C_6H_4)_7^+$, $(C_6H_4)_8^+$, $(C_6H_4)_9^+$, $(C_6H_4)_{10}^+$. Наявність такої послідовності мас вказує на дефрагментацію полі-*p*-феніленової плівки й утворення структур, які можна охарактеризувати як кластери С:Н-тонких плівок [4,5].

Спектри комбінаційного розсіювання полівуглецевих структур реєстрували за допомогою Ра-

ман спектрометра Renishaw 1000, з'єданого з мікроскопом Leica, що дозволяло досягнути високочастотного просторового розділення на поверхні зразка [4,5].

Наведені на рис. 2 спектри вказують на те, що поліуглецеві структури є суперпозицією аморфного вуглецю та різних полі-п-феніленових фрагментів. Вузькі піки полі-п-фенілену спостерігаються в спектрах при 1248, 1280 і 1603 cm^{-1} на фоні широких смуг, що є характерними для аморфного вуглецю. Композит, який десорбовано з окисованої поверхні танталу, має найбільшу частку аморфного вуглецю. В композиті, десорбованому з окисованої поверхні титану, спостерігається порівняно найбільший вміст полі-п-фенілену і найменший вміст аморфної фази. Показники вмісту аморфного вуглецю на окисованому алюмінії є проміжними, при цьому його структура дещо відрізняється від структури поліуглецевого композиту на окисованих титані й танталі. Зокрема, зсув положення характерного піка полі-п-фенілену із 1250 cm^{-1} (для композиту на поверхні Та) до 1243 cm^{-1} (для композиту на поверхні Ті) свідчить про збільшення довжини полімерних фрагментів у поліуглецевій структурі.

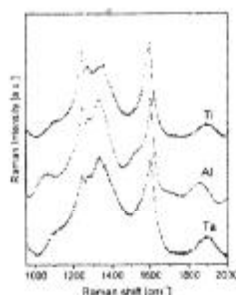


Рис. 2. Раман-спектри продуктів вакуумної термодесорбції поліуглецевих структур синтезованих на поверхні окисованих Ті, АІ, Та

Спектри фотолюмінесценції поліуглецевих структур, десорбованих з окисованого алюмінію і танталу показують широку ($H \gg 100$ нм) моносмугову фотолюмінесценцію з максимумами випромінювання при 407 нм (збудження при 350 нм) і 430 нм (збудження при 382 нм), відповідно [4,5].

Встановлено, що присутність вуглецевих наноструктур у поверхневому шарі окисованого титану суттєво підвищує фоточутливість матеріалів у діапазоні довжин хвиль 260–400 нм, змінює ширину забороненої зони, збільшує каталітичну активність матеріалів у процесах електровідновлення кисню [6].

Окисований алюміній з вуглецевими включеннями виявляє певну активність у взаємодії з воднем. Нами показано, що при витримуванні в атмосфері водню (тиск H_2 50 атм, температура кімнатна) на 1 cm^2 поверхні такого композиту сорбується, в середньому, 0,7 мг водню [7].

Висновки

Відомо, що поверхневий шар анодно окисо-

ваних металів являє собою електрохімічно створену стійку структуру з упорядкованою системою пор. Подальше протікання на/в цьому поверхневому шарі електрохімічних реакцій відкриває можливість використовувати пори як нанореактори для здійснення локалізованих перетворень. Зауважимо, що в навколишньому середовищі такі процеси спостерігаються повсюдно і переважно є незворотними, наприклад, як корозійне руйнування захисних покриттів і міжфазних поверхонь. Одержані нами металоксидні системи з вуглецевими включеннями проявляють нові функціональні властивості й при подальшому опрацюванні можуть знайти застосування в матеріалах для енергетики, сенсорних приладів тощо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Novel Carbon Nanostructures Produced by Electrochemical Method* // NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials" / L.S. Lysyuk, V.M. Ogenko, S.V. Volkov, A.P. Shpak. – Springer Science+Business Media B.V., 2007. – P.297-302.
2. *Jaggard D.L. Prolog to Special Section of Fractals in Electrical Engineering* // Proc. IEEE. – 1993. – Vol.81. – № 10. – P.1423-1427.
3. *Новые углеродные наноструктуры, полученные электрохимическим методом. I. Геометрическое строение субчастиц* / В.М. Огенко, Л.С. Лысюк, С.В. Волков, А.П. Шпак // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – К.: Академперіодика. – 2004. – Т.1. – Вып.1. – С.157-164.
4. *C:H кластери у вуглецевих наноструктурах на поверхні окисованих металів* / Лисюк Л.С., Набока О.В., Огенко В.М., Громовий Т.Ю., Игнатович М.В., Коys М., Veres M. // Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур: Збірник наук. праць Міжнародної наук. конф., ФММН-2009. – Харків: НФТЦ МОН та НАН України. – 2009. – С.280-283.
5. *Investigation of Carbon Nanocomposites on Oxidized Surface of Valve Metals* / Ogenko V., Lysyuk L., Naboka O., Gromovoy T., Ignatovych M., Koys M., Veres M. // Electrochemical Systems and Materials for Solar Hydrogen Energetic: Ext. Abstr. First International Conf. on Materials for Energy – Karlsruhe, Germany. – 2010. – Book B. – P.1029-1031.
6. *Фотоактивность и электрокаталитические свойства наноструктурированной поверхности окисированного титана с углеродными включениями* / Л.С. Лысюк, В.С. Воробец, Г.Я. Колбасов, В.М. Огенко // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина: Материалы II Международной научной конф. – Киев. – 2010. – С.593.
7. *Нові вуглець-металовмісні матеріали для сорбції водню* / Лисюк Л.С., Черний В.Я., Чорницька Н.В., Третьякова І.М., Огенко В.М. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: КІМ, 2010. – С.182-200.

Надійшла до редакції 11.03.2011