УДК 539

Сиволожський О. А., студ.,
Овсієнко І. В., к.ф.-м.н., доц.,
Мацуй Л. Ю., д.ф.м.н., с. н. с.,
Лень Т. А. к.ф.м.н.

Особливості інтеркаляції вуглецевих наноматеріалів, що містять нанотрубки

Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13
e-mail: mail.olexiy@gmail.com

O. A. Syvolozhskiy, Stud.,
I. V. Ovsienko, Ph D, as. prof.,
L. Yu. Matzui, Dr. Sci., Sen. Sci. Res.,
T. A. Len, Ph D.

The peculiarity of intercalation of carbon nanomaterials containing nanotubes

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13
e-mail: mail.olexiy@gmail.com

Розглянуто можливість інтеркаляції вуглецевих наноматеріалів, що містять вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві наноматеріали, що містять багатостінні вуглецеві нанотрубки різної структури і розміру, були інтеркальовані хлоридом йоду за стандартною одотемпературною методикою. Як показали електронномікроскопічні дослідження, розмір і морфологія вуглецевих нанотрубок після інтеркаляції істотно змінюються. Діаметр вуглецевих нанотрубок збільшується більше ніж в два рази, що пояснюється проникненням молекул хлориду йоду між шарами багатостінної вуглецевої нанотрубки або у внутрішню порожнину нанотрубок. За даними рентгенівської дифракції положення найбільш інтенсивної смуги в 00l-дифрактограмі вуглецевого наноматеріалу після інтеркаляції зсувається в область менших кутів. Точне кутове положення 00l смуги відповідає відбиттям від шарів інтеркалянту для сполуки третьої стадії. В температурній залежності питомого опору для об'ємних зразків інтеркальованих вуглецевих наноматеріалів спостерігається температурний гістерезис. Даний гістерезис пояснюється зміною ефективного часу релаксації носіїв заряду при їх розсіюванні на фононах графітового шару і шару інтеркалянта при фазовому переході в шарах інтеркалянта з впорядкованого «квазікристалічного стану» в неупорядкований «квазірідкий» стан.

Ключові слова: вуглецеві наноматеріали, інтеркаляція, гістерезис.

The possibility of intercalation of carbon nanomaterials containing carbon nanotubes is considered. Carbon nanomaterials containing multiwall carbon nanotubes of different structure and size were intercalated by iodine chloride with use standard one-temperature method. As it is shown by electron microscopic studies, after intercalation the size and morphology of carbon nanotubes are essentially changed. The diameter of carbon nanotubes increases two times more. This increase in diameter is due to the penetration of iodine chloride molecules between layers of a multiwall carbon nanotubes or into the inner cavity of nanotubes. According to X-ray diffraction, the position of the most intense band in the 00l-diffractogram of carbon nanomaterial moves to the region of smaller angles after intercalation. The exact angular position of the 00l-band corresponds to reflection from the intercalate layers for the third stage compound. The hysteresis in the temperature dependence of resistivity for compacted intercalated carbon nanomaterial is observed. This hysteresis is explained by the change of the charge carriers effective relaxation time at the scattering on the phonons of the graphite layer and the intercalate layer. Such change occurs at the phase transitions in the intercalate layers from an ordered "quasicrystalline state" to an unordered "quasiliquid" state.

Key Words: carbon nanomaterial, intercalation, hysteresis .

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

Інтеркаляція нановуглецевих матеріалів (ВНМ), зокрема, вуглецевих нанотрубок (ВНТ), має значний інтерес у зв'язку з можливістю

цілеспрямованої зміни зонної структури і, відповідно, можливості отримання ВНМ з новими унікальними властивостями [1]. Експериментальне дослідження цілого ряду

властивостей, експериментальне спостереження яких є проблематичних для інших матеріалів, можливе для інтеркальованих сполук графіту (ІСГ). Серед таких унікальних властивостей треба відмітити ефект фононного захоплення носіїв заряду, [2], низькотемпературні квантові ефекти слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду [1], структурні фазові переходи в 2D-системах [3-5]. Зазначені властивості досліджуються в інтеркальованих сполуках на основі об'ємного графіту. Проте, питання отримання інтеркальованих сполук на основі вуглецевих нанотрубок, а також властивості таких інтеркальованих сполук вивчені набагато менше.

В даній роботі розглянуто можливість отримання інтеркальованих сполук на основі ВНМ, що містить вуглецеві нанотрубки, з хлоридом йоду, а також наведені результати експериментальних досліджень структури та опору для інтеркальованого ВНМ в широкому інтервалі температур.

Експериментальні результати та обговорення

Для інтеркаляції були обрані зразки ВНМ, що містять багатостінні вуглецеві нанотрубки, двох типів. Зразок №1 містить багатостінні ВНТ з структурою типу «бамбук». Зразок №2 містить багатостінні ВНТ діаметром від 50 нм до 200 нм. Інтеркаляція вихідних вуглецевих наноматеріалів хлоридом йоду була проведена за стандартною одотемпературною методикою при температурі ~ 330 К. Структура інтеркальованого ВНМ досліджувалася методами рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії.

Для вимірювання температурної залежності електроопору об'ємні зразки інтеркальованого ВНМ у вигляді прямокутних паралелепіпедів розмірами $15 \times 3.5 \times 1.5$ мм були виготовлені методом холодного пресування без зв'язуючого (зр. №1), або з використанням в якості зв'язуючого ПВА (25 мас.%) (зр. №2). Електричний опір зразків інтеркальованого ВНМ досліджувався в температурному інтервалі (77-293) К стандартним чотирьохзондовим методом. Похибка вимірювання електроопору складала 0.5 %.

Результати і обговорення

На рис. 1 наведені типові СЕМ-зображення ВНМ, що містять ВНТ до (а) і після (б) інтеркаляції (зразок №2).

Рис. 1. Типові СЕМ-зображення ВНМ (зразок №2), що містять ВНТ до (а) і після (б) інтеркаляції.

Як видно з рисунку, вихідний ВНМ містить багатостінні ВНТ та трубчасті структури з діаметром від ~ 100 нм до 200 нм. Після інтеркаляції діаметр ВНТ збільшується і складає від 150 нм до 450 нм. Таке збільшення діаметра ВНТ пояснюється проникненням молекул хлориду йоду між шарами багатостінної ВНТ або у внутрішню порожнину нанотрубок.

Фрагменти рентгенівських дифрактограм вихідних та інтеркальованих зразків ВНМ наведені на рисунках 2а (зразок №1) та 2б (зразок №2).

а)

Рис. 2. Фрагменти рентгенівських дифрактограм зразків ВНМ №1 (а) та №2 (б) до інтеркаляції (1) та після інтеркаляції (2).

Як видно з рисунку, для обох зразків ВНМ до інтеркаляції на рентгенівських дифрактограмах спостерігаються інтенсивні графітові 002-смуги, що вказує на присутність в ВНМ впорядкованої графітової структури. Для зразка №1 позиція 002-графітової смуги відповідає відбиттям від графітових площин з міжшаровою відстанню $d_{002} = 0.336$ нм, а для зразка №2, відповідно, $d_{002} = 0.337$ нм. Обидва значення d_{002} є дещо більшими в порівнянні із значенням d_{002} для високоорієнтованого піролітичного графіту (0.335 нм).

Як впливає з рисунку 2(а), для зразка вихідного ВНМ №1 002-графітова смуга після інтеркаляції зникає. Така ситуація суттєво відрізняється від інтеркаляції об'ємних зразків піролітичного графіту. Як відомо, при інтеркаляції графіту в міжшаровому просторі графіту утворюється суцільний моно-молекулярний або моноатомний шар речовини-інтеркалянту. Кількість шарів графіту між двома шарами інтеркалянта визначає стадію S інтеркальованої сполуки, а відстань між двома послідовними шарами інтеркалянта, між якими знаходяться графітові шари, називається параметром ідентичності I_s інтеркальованої сполуки. Формування шарів інтеркалянту між графітовими шарами призводить до появи на рентгенівській дифрактограмі інтеркальованої сполуки цілої системи нових ліній, що відповідають відбиттям від шарів інтеркалянта. Таким чином, відсутність будь-яких смуг на дифрактограмі для зразка ВНМ №1 після інтеркаляції вказує на те, що в цьому зразку не утворилася інтеркальована сполука. Більш того, зникнення графітової 002-лінії на рентгенівській дифрактограмі після реакції інтеркалювання пов'язано, очевидно, із значним зростанням кількості дефектів у вихідних ВНТ в процесі

інтеркаляції, а також з можливим руйнуванням будь-яких впорядкованих графітових структур.

Для зразка №2 після інтеркаляції кутове положення найбільш інтенсивної смуги дещо зсувається в область менших кутів (рис. 2б), що вказує на утворення інтеркальованої сполуки. Детальний аналіз рентгенівської дифрактограми з використанням рівняння Вульфа-Брегга для інтеркальованих сполук: $2 \cdot I_s \cdot \sin \theta = I\lambda$, де I_s – параметр ідентичності інтеркальованої сполуки, λ – довжина рентгенівської хвилі ($\lambda = 0.17902$ нм), показав, що положення найбільш інтенсивної лінії відповідає відбиттям від шарів інтеркалянта для сполуки третьої стадії. Таким чином, в результаті інтеркаляції вихідного ВНМ (зразок №2) хлоридом йоду була отримана інтеркальована сполука третьої стадії.

На рис. 3 наведені результати досліджень температурної залежності електроопору для зразків інтеркальованих ВНМ.

Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ для зразків інтеркальованих ВНМ №1 та №2: 1 - повільне нагрівання, 2 - повільне охолодження.

Як видно з рисунку, для обох зразків інтеркальованих ВНМ спостерігається спадаюча залежність питомого електроопору від температури. Для зразка №2 в температурній залежності електроопору в інтервалі температур від 200 К до 260 К присутній яскраво виражений гістерезис. Для зразка інтеркальованого ВНМ №1 також спостерігається гістерезис в температурній залежності питомого опору, але величина його суттєво менша, а сам він зміщений в область дещо вищих температур.

Як показано в ряді робіт, аналогічний гістерезис спостерігається в залежності електроопору для сполук на основі дрібнокристалічного графіту з хлоридом йоду [6-8] і пояснюється зміною ефективного часу

релаксації носіїв заряду при фазовому переході в шарах інтеркалянта з впорядкованого «квазікристалічного стану» в неупорядкований «квазірідкий» стан.

Висновки

Таким чином, проведені дослідження виявили, що здатність НВМ, що містить ВНТ, до інтеркаляції визначається особливостями структури ВНТ. Інтеркаляція ВНТ досконалої структури з замкненими графітовими шарами або

не відбувається, або приводить до руйнації ВНТ. При інтеркаляції ВНТ з значною кількістю дефектів, утворюються інтеркальовані сполуки, стадія яких залежить від умов отримання. Для інтеркальованого хлоридом йоду НВМ виявлений гістерезис в температурній залежності електроопору, природа якого пов'язані з фазовим переходом типу «порядок-безпорядок» в шарах інтеркалянта.

Список використаних джерел

1. Issi JP. Transport in acceptor GICs: have our efforts been rewarded / JP. Issi // *Materials Science Forum* – 1992. – Vol. 91-93. – P. 471-480.
2. Matzui L. Phonon drag in GIC based on disordered graphite / L. Matzui, I. Ovsienko, L. Vovchenko // *Mol. Cryst. and Liq. Cryst* – 2000. – Vol. 340(1) – P. 319-324.
3. Matsubara K. A- and c-axis resistivity and magnetoresistance in MoCl₅ graphite intercalation compounds / K. Matsubara, K. Sugihara, I-S. Suzuki and oth. // *J. Phys. Condens. Matter* – 1999. – Vol. 11. – P. 3149–3160.
4. Andersson OE. A study of temperature and pressure induced structural and electronic changes in SbCl₅ intercalated graphite: Part II. Experimental data for c-axis resistivity / OE. Andersson, B. Sundqvist, E. McRae and oth. // *J. Mater. Res.* – 1992. – Vol. 7(11) – P. 2989-3000.
5. Yaya A. Bromination of graphene and graphite / A. Yaya, CP. Ewels, I. Suarez-Martinez and oth. // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 045411.
6. Kobayashi K. Thermoelectric power of graphite intercalation compounds with iodine monochloride / K. Kobayashi, K. Sugihara, H. Oshima and oth. // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1994. – Vol. 63(12) – P. 4451-4455.
7. Matzui L. The influence of initial graphite structure on the character of phase transformations in GIC with iodine and stibium chlorides. Abstracts, EuroCarbon – 2000 / L. Matzui, L. Vovchenko, I. Ovsienko // *1st World Conference on Carbon Germany, Berlin* – 2000. – Vol. 2. – P. 851-852.
8. Prokopov O. Peculiarities of charge transfer in graphite intercalation compounds with bromine and iodine chloride / O. Prokopov, I. Ovsienko, L. Matzui and oth. // *Proceeding in Physics* – 2017. – Vol. 145. – P. 771-787.

References

1. ISSI, JP. (1992) Transport in acceptor GICs: have our efforts been rewarded. *Materials Science Forum*. 91-93. p. 471-480.
2. MATZUI, L., OVSIENKO, I. and VOVCHENKO, L. (2000) Phonon drag in GIC based on disordered graphite. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 340(1). p. 319-324.
3. MATSUBARA, K., SUGIHARA, K., SUZUKI, I-S. and SUZUKI, M. (1999) A- and c-axis resistivity and magnetoresistance in MoCl₅ graphite intercalation compounds. *J. Phys. Condens. Matter*. 11. p. 3149–3160.
4. ANDERSSON, OE., SUNDQVIST, B., MCRAE, E., MARÊCHÉ, JF. and LELAURAIN, M. (1992) A study of temperature and pressure induced structural and electronic changes in SbCl₅ intercalated graphite: Part II. Experimental data for c-axis resistivity. *J. Mater. Res.* 7(11). p. 2989-3000.
5. YAYA, A., EWELS, CP., SUAREZ-MARTINEZ, I., WAGNER, PH., LEFRANT, S., OKOTRUB, A., BULUSHEVA, L. and BRIDDON, PR. (2011) Bromination of graphene and graphite. *Phys. Rev.* 83. p. 045411.
6. KOBAYASHI, K., SUGIHARA, K., OSHIMA, H. and TSUZUKU, T. (1994) Thermoelectric power of graphite intercalation compounds with iodine monochloride. *J. Phys. Soc.* 63(12). p. 4451-4455.
7. MATZUI, L., VOVCHENKO, L. and OVSIENKO, I. (2000) The influence of initial graphite structure on the character of phase transformations in GIC with iodine and stibium chlorides. *EuroCarbon – 2000, 1st World Conference on Carbon Germany, Berlin*. 2. p. 851-852.
8. PROKOPOV O, OVSIENKO I, MATZUI L, ZLOI O, BOROVOY N, LENT T and NAUMOVA D. (2017) Peculiarities of charge transfer in graphite intercalation compounds with bromine and iodine chloride. *Proceeding in Physics*. 145. p. 771-787.

Надійшла до редколегії 04.09.18