

**ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ
БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ**

**Е. А. Лисенков¹, В. В. Клепко², С. І. Бохван², Ю. В. Яковлев²,
Ю. П. Гомза², С. Д. Несін²**

¹*Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського,
Миколаїв, Україна,*

²*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Україна*

Надійшла до редакції 01.03.2015

Методами ширококутового та малокутового розсіяння рентгенівських променів досліджена структура багатощарових вуглецевих нанотрубок різного діаметру. Встановлено, що товщина нанотрубок зростає зі збільшенням їх діаметру. Показано, що для нанотрубок характерна дворівнева фрактальна агрегація. Виявлено, що нанотрубки агрегують, утворюючи щільні жмути. Щільність утворених агрегатів не залежить від діаметру нанотрубок.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, ширококутова рентгенографія, малокутова рентгенографія, агрегація, фрактальні структури.

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

**Э. А. Лысенков, В. В. Клепко, С. И. Бохван, Ю. В. Яковлев,
Ю. П. Гомза, С. Д. Несин**

Методами широкоугольного и малоугольного рассеяния рентгеновских лучей исследована структура многослойных углеродных нанотрубок разного диаметра. Установлено, что толщина нанотрубок растет с увеличением их диаметра. Показано, что для нанотрубок характерная двухуровневая фрактальная агрегация. Обнаружено, что нанотрубки агрегируют, образуя плотные пучки. Плотность образованных агрегатов не зависит от диаметра нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, широкоугольная рентгенография, малоугольная рентгенография, агрегация, фрактальные структуры.

**THE STRUCTURAL FEATURES STUDY
OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES BY THE
METHOD OF X-RAY SCATTERING ANALYSIS**

**E. A. Lysenkov, V. V. Klepko, S. I. Bohvan, Yu. V. Yakovlev,
Yu. P. Gomza, S. D. Nesin**

The structure of multi-walled carbon nanotubes of different diameter is investigated using the methods of wide angle and small angle X-ray scattering. It is set that the thickness of nanotubes grows with the increase of their diameter. It is rotined that nanotubes aggregate in two levels of fractal structures. It is discovered that nanotubes aggregate, forming dense bunches. The density of formed aggregates does not depend on the diameter of nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, wide angle X-ray scattering, small angle X-ray scattering, aggregation, fractal structures.

ВСТУП

Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) є об'єктом інтенсивних наукових досліджень протягом останніх двох десятиліть. Встановлення їх структури та властивостей становить не лише фундаментальний інтерес, але і є важливим

для багатьох технологій [1]. Їх здатність проявляти металеву і напівпровідникову електропровідність залежно від кута згортання (хіральності) дозволяє застосовувати їх як емісійні дисплеї та інші електронні пристрої. Крім того ВНТ мають значну

еластичність, твердість і пружність, що дозволяє використовувати їх у складі різних нанокомпозитів, у тому числі і полімерних.

Унікальні властивості ВНТ залежать від їх структури. Розрізняють одношарові і багатшарові нанотрубки, причому число шарів теоретично не обмежене, але зазвичай складає декілька десятків. Відстань між двома сусідніми шарами близька до міжшарової відстані у графіті (0,34 нм), тому найменший діаметр ВНТ складає ~0,7 нм. Діаметр другого і подальших концентричних атомних шарів задається діаметром першого внутрішнього шару [2]. Ідеальна одношарова нанотрубка являє собою графітову площину, згорнуту в трубку, багатшарова нанотрубка складається з багатьох одношарових трубок, поміщених одна в одну. Багатшарові та одношарові ВНТ, що утворюються в процесі синтезу, часто містять у своїй структурі дефекти та домішки.

Одним з основних методів діагностики нанотрубок (визначення їх типу — одношарові, багатшарові), особливостей їх морфології та агрегації є електронна мікроскопія. Істотним недоліком, властивим цьому методу досліджень, можна вважати обмеженість досліджуваного об'єму матеріалу і пов'язані з цим утруднення в отриманні коректних даних про усереднені параметри його структури.

Для отримання дійсної картини структури ВНТ доводиться використовувати комбінацію мікроскопічних методів з іншими методами дослідження. У цьому плані вигідно відрізняються методи, що вивчають розсіювання рентгенівських променів, нейтронів і світла. Вони дають усереднену за об'ємом, на декілька порядків величини, що перевищує розміри основних структурних елементів, інформацію про характер впорядкованості в широкому діапазоні просторових масштабів від атом-атомних відстаней до сотень і тисяч нанометрів [3]. Зокрема, методика ширококутової рентгенографії дозволяє диференціювати одношарові і багатшарові нанотрубки і встановити наявність або відсутність забруднюючих домішок [4]; малокутова рентгенографія, разом з малокутовим розсіюванням нейтронів,

дає інформацію про характер агрегації фрагментів окремих нанотрубок або пучків, що складаються з них [4–6].

Метою даної роботи було вивчення структурних особливостей вуглецевих нанотрубок різного діаметру методом рентгеноструктурного аналізу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували вуглецеві нанотрубки, які мали однакову довжину та різний діаметр.

Багатшарові ВНТ виробництва Timesnano Company (Китай) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок і технічного вуглецю — 5 %. Використовували чотири типи нанотрубок, які відрізнялися діаметром, що визначався за допомогою ТЕМ: ВНТ-8 (питома поверхня — 500 м²/г, зовнішній діаметр <8 нм, довжина 10–20 мкм); ВНТ-15 (питома поверхня — 200 м²/г, зовнішній діаметр 10–20 нм, довжина 10–20 мкм); ВНТ-40 (питома поверхня — 60 м²/г, зовнішній діаметр 30–50 нм, довжина 10–20 мкм); ВНТ-60 (питома поверхня — 40 м²/г, зовнішній діаметр >50 нм, довжина 10 мкм). Питома електропровідність σ спресованих ВНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 100 См/см.

Ширококутові дифрактограми були отримані на дифрактометрі ДРОН-2.0, у випромінюванні мідного анода з нікелевим фільтром у первинному пучку. Досліджувані дрібнодисперсні порошки поміщали в кювети завтовшки 0,5 мм з віконцями з лавсану товщиною 17 мкм. Оптична схема дифрактометра була модифікована для проведення зйомки «на просвіт». Деталі проведення експерименту і параметри рентгенооптичної схеми приведені в [3]. Така рентгенооптична схема дуже зручна для проведення необхідних процедур нормувань, таких як нормування розсіювання на однаковому розсіюючому об'ємі зразка та на поглинання рентгенівських променів у зразку. Перераховані поправки дифракційних даних, а також їх приведення до однакової інтенсивності первинного пучка були проведені з використанням розрахункових процедур,

описаних в [3]. Реєстрація розсіяної інтенсивності проводилася у режимі покрокового сканування сцинтиляційного детектора у діапазоні кутів розсіювання від 2 до 40°.

Криві малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП) отримували у вакуумній камері типу Краткі, у випромінюванні мідного анода, монохроматизованим повним внутрішнім відбиванням і нікелевим фільтром [3]. Зйомка проводилася у режимі багатократного покрокового сканування сцинтиляційного детектора у діапазоні кутів розсіювання від 0,03 до 4,0°, що відповідає величинам хвильового вектора, q , від 0,022 до 2,86 nm^{-1} ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, θ — половина кута розсіювання, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання). При цьому забезпечується можливість вивчення мікрогетерогенних утворень (ділянок з більшою або меншою, ніж у матриці густиною, або мікропор) з характеристичними розмірами (визначалися як $2\pi/q$) від 2 до 280 нм. Попередня обробка кривих МКРРП проводилася з використанням програми FFSAXS [7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені криві ШКРРП досліджуваних матеріалів. З рис. 1. видно, що всі криві характеризуються інтенсивним малокутовим «зльотом» інтенсивності, який спостерігається у всьому досліджуваному діапазоні кутів розсіювання. На його фоні проявляється максимум при куті розсіювання 26°, який відповідає періодичності 0,34 нм. Цей максимум є характерним для кристалічної решітки графіту і відображає середню міжшарову періодичність такого матеріалу [8].

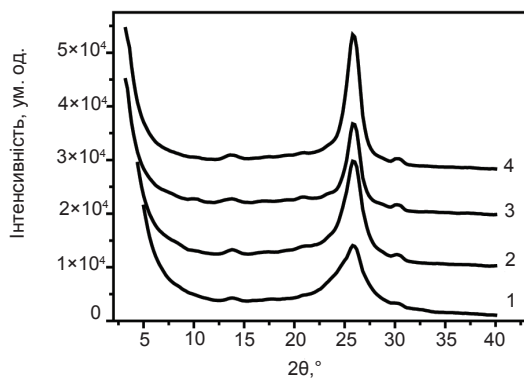


Рис. 1. Криві ШКРРП для досліджуваних зразків: 1 — ВНТ-8; 2 — ВНТ-15; 3 — ВНТ-40; 4 — ВНТ-60

Джерелом дифузного, спадаючого від нульового до максимального реєстрованого кута, компоненту розсіювання є, швидше за все, наявність значної частки разупорядкованого вуглецевого матеріалу, в якому відстані між суміжними графітоподібними шарами варіюються від одиниць до десятків і сотень нанометрів. Цей висновок підтверджується вихідними даними для досліджуваних нанотрубок, які свідчать про наявність у ВНТ 5 % технічного вуглецю. Слід зазначити, що наявність максимуму розсіювання від графітоподібної структури є безперечним свідченням на користь багат шаровості досліджуваних нанотрубок [4], оскільки у разі одношарових нанотрубок, відстань між графітоподібними шарами істотно зростає і внесок у криві ширококутового розсіювання вносить, в основному, періодичність просторового розподілу у поперечному напрямі в межах пучків одношарових нанотрубок.

Товщину стінок багат шарових нанотрубок розраховували використовуючи криві ШКРРП та рівняння Шеррера [9]:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_m}, \quad (1)$$

де β — кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), яке зазвичай визначається як ширина максимуму на половині його висоти («напівширина» максимуму) після попереднього вирахування фонового розсіювання; k — коефіцієнт, який залежить від форми зони кореляції (якщо форма не відома, то $k = 0,9$) [9]. Параметри рівняння Шеррера приведені в табл. 1. Для розрахунку кількості стінок у ВНТ приймали відстань між шарами рівну 0,34 нм.

На рис. 2 представлені криві малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджуваних ВНТ у подвійних логарифмічних координатах для їх аналізу з точки зору фрактально-кластерної організації структури нанотрубок.

Загальною особливістю всіх представлених кривих є те, що величина нахилу ділянок з максимальним значенням хвильового вектора розсіювання (q) рівна -4 . При цьому інтенсивність розсіювання лінійно

Структурні характеристики досліджуваних ВНТ

Тип ВНТ	ТЕМ	ШКРР			
	$\langle D_{\text{зовн.}} \rangle$, нм	2θ , °	β , °	L , нм	Кільк. шарів
ВНТ-8	8	26	3,53	2,6	8
ВНТ-15	15	26	2,19	4,0	12
ВНТ-40	40	26	1,63	5,3	16
ВНТ-60	60	26	1,41	6,0	18

змінюється до значень хвильового вектора q близько $5 \cdot 10^{-2} \text{ нм}^{-1}$, що відповідає розмірам у прямому просторі близько 10 нм. Потім, при подальшому зменшенні значення q , ми спостерігаємо практично плавну зміну режиму розсіювання, яке в області мінімальних значень q знову виходить на близький до лінійного режим з нахилами від $-1,8$ до $-2,2$. Значення нахилу -2 є типовим для розсіювання від вуглецевих нанотрубок, а невелика варіація вказує на утворення різних фракталоподібних структур при агрегації ВНТ [10]. Области лінійного ходу розсіювання вказані на відповідних кривих.

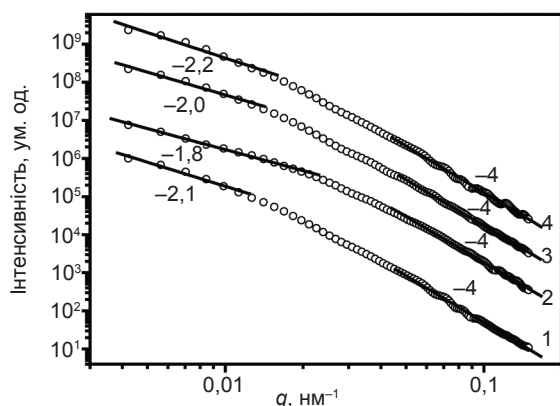


Рис. 2. Криві МКРРП для досліджуваних зразків: 1 — ВНТ-8; 2 — ВНТ-15; 3 — ВНТ-40; 4 — ВНТ-60

Згідно з відомими уявленнями про характер просторової впорядкованості нанотрубок [4–6], результати вивчення розсіювання електромагнітного випромінювання такими об'єктами, через їх велику протяжність у порівнянні з діаметром, відображають характер виключно поперечної впорядкованості елементів їх структури (починаючи від графітоподібних шарів, до індивідуальних нанотрубок, їх агрегатів першого структурного

рівня (жмутів) і закінчуючи більш слабо упакованими жмутоподібними агрегатами другого структурного рівня).

Наявність двох лінійних режимів розсіювання на кривих, представлених на рис. 2 свідчить про дворівневий характер агрегації досліджуваних нанотрубок. Перший рівень відповідає просторовим масштабам близько 10–30 нм і відображає розміри індивідуальних нанотрубок. Другий, оцінений з точки, яка відповідає початку другого лінійного режиму розсіювання, відповідає поперечним розмірам агрегатів (жмутів), що складаються із слабо упакованих індивідуальних нанотрубок.

Згідно з [4], аналізуючи експериментальні дані розсіювання на структурах фрактального типу методами, світлової, нейтронної та рентгенівської спектроскопії, встановлено, що інтенсивність описується наступним показниковим законом:

$$I(q) \sim q^{-\alpha}. \quad (2)$$

Значення $\alpha = 1, 2, 3$ вказують, що розсіюючими об'єктами є частинки стержнеподібної, дископодібної та сферичної форми відповідно [11]. Якщо значення показника степеня лежить в межах $2 < \alpha < 3$, то структура таких об'єктів описується фрактальною геометрією [5]. Отже, якщо розсіюючим об'єктом є індивідуальні нанотрубки, або стержнеподібні жмути, залежність інтенсивності від хвильового вектора повинна описуватися згідно (2) зі значенням показника степеня $\alpha = 1$. Однак, аналіз експериментальних результатів, приведених на рис. 2. показує, що показник степеня на жодній з лінійних ділянок усіх досліджуваних кривих

не дорівнює 1. Отримані значення $\alpha \approx 1,8$ – $2,2$ вказують на те, що досліджувані ВНТ агрегують у структури фрактального типу [4]. Ці значення дуже близькі до значень, отриманих для лінійних та розгалужених полімерів [12].

Використовуючи підхід запропонований у [13] досліджувані зразки ВНТ можна представити як полідисперсну систему, яка складається з сукупності пор, що утворюються між нанотрубками, які контактують між собою. Отже, нанотрубки виступають у ролі матриці, а пори заповнені повітрям — наповнювача. Вважаючи пори квазісферичними і рівномірно розподіленими у матриці із ВНТ, для визначення їх розмірів можна використати підхід, запропонований Гін'є [9]:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right), \quad (3)$$

де $I(0)$ — інтенсивність розсіяння при $q = 0$; R_g — радіус інерції розсіюючої частинки.

Побудувавши криві МКРРП у координатах рівн. (3) ($\ln I(q)$ від q^2) були визначені радіуси інерції пор, які утворюються між нанотрубками. Для всіх досліджуваних ВНТ, R_g пор становив приблизно 20 нм і змінювався в межах похибки в залежності від діаметру нанотрубок. Такі значення радіусів інерції вказують на подібність процесів агрегації ВНТ, які не залежать від розмірів нанотрубок.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень, методом рентгеноструктурного аналізу, вивчено структурні особливості вуглецевих нанотрубок (ВНТ) різного діаметру. Методом ширококутового розсіяння рентгенівських променів було встановлено, що всі досліджувані нанотрубки є багатошаровими та мають у своєму складі домішки із технічного вуглецю. За допомогою формули Шеррера були визначені товщини стінок ВНТ, які зростають зі зростанням діаметру нанотрубок. Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів для всіх досліджуваних нанотрубок була зафіксована дворівнева фрактальна агрегація. Показано, що перший структурний рівень, розміри розсіюючих об'єктів 10–

30 нм, відповідає розмірам окремих ВНТ, тоді як другий рівень вказує на утворення нанотрубками великих агрегатів у вигляді жмутів. Виявлено, що структура агрегатів ВНТ дуже подібна до структури лінійних та розгалужених полімерів. Використовуючи підхід Гін'є розраховано розміри пор, які утворюються між окремими нанотрубками при агрегації і є опосередкованою характеристикою щільності упаковки ВНТ при агрегації. Величина розмірів пор не залежить від товщини нанотрубок, що свідчить про подібність процесів їх агрегації. Отже, метод рентгеноструктурного аналізу є потужною методикою для аналізу структурних характеристик ВНТ в об'ємі, таких як тип нанотрубок їх розміри, характер агрегації та щільність упаковки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Vaughman R. H., Zakhidov A. A., Heer W. A. Carbon nanotubes — the route toward applications // *Science*. — 2002. — Vol. 297. — P. 787–792.
2. Раков Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. — 2000. — Т. 69, № 1. — С. 41–49.
3. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. — Киев: Наукова думка, 1982. — 296 с.
4. García-Gutiérrez M. C., Nogales A., Hernández J. J., Rueda D. R., Ezquerra T. A. X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites // *Opt. Pura Apl.* — 2007. — Vol. 40, No. 2. — P. 195–200.
5. Schaefer D. W., Zhao J., Janis M. Brown J. M., Anderson D. P., Tomlin D. W. Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes // *Chem. Phys. Lett.* — 2003. — Vol. 375. — P. 369–375.
6. Sen D., Dasgupta K., Bahadur J., Mazumder S., Sathiyamoorthy D. Morphology of carbon nanotubes prepared via chemical vapour deposition technique using acetylene: A small angle neutron scattering investigation // *Pramana — J. Phys.* — 2008. — Vol. 71, No. 5. — P. 971–977.
7. Vonk C. G. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. — Geleen: DSM, 1974. — 83 p.
8. Алексенский А. Е., Байдакова М. В.,

- Вуль А.Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. — 1999. — Т. 41, № 4. — С. 740–748.
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. — М.: Физматгиз, 1961. — 604 с.
 10. Hough L. A., Islam M. F., Hammouda B., Yodh A. G., Heiney P. A. Structure of Semidilute Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions and Gels // NANO LETTERS. — 2006. — Vol. 6, No. 2. — P. 313–317.
 11. Martin J. E., Hurd A. J. Scattering from fractals // J. Appl. Cryst. — 1987. — Vol. 20. — P. 61–78.
 12. Schaefer D.W. Polymers, Fractal and Ceramic Materials // Science. — 1989. — Vol. 243. — P. 1023–1027.
 13. Mudry S., Kulyk Yu. Investigation of Nanoscale Structure by Means of X-ray Small Angle Scattering // Phys. Chem. Solid State. — 2010. — Vol. 11, No.1. — P. 252–254.
 5. Schaefer D. W., Zhao J., Janis M. Brown J. M., Anderson D. P., Tomlin D. W. Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes // Chem. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 375. — P. 369–375.
 6. Sen D., Dasgupta K., Bahadur J., Mazumder S., Sathiyamoorthy D. Morphology of carbon nanotubes prepared via chemical vapour deposition technique using acetylene: A small angle neutron scattering investigation // Pramana — J. Phys. — 2008. — Vol. 71, No. 5. — P. 971–977.
 7. Vonk C. G. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. — Geleen: DSM, 1974. — 83 p.
 8. Aleksenskij A.E., Bajdakova M.V., Vul' A.Ya., Siklickij V. I. Struktura almaznogo nanoklastera // Fizika tverdogo tela. — 1999. — Vol. 41, No. 4. — P. 740–748.
 9. Gin'e A. Rentgenografiya kristallov. Teoriya i praktika. — М.: Fizmatgiz, 1961. — 604 p.
 10. Hough L. A., Islam M. F., Hammouda B., Yodh A. G., Heiney P. A. Structure of Semidilute Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions and Gels // NANO LETTERS. — 2006. — Vol. 6, No. 2. — P. 313–317.
 11. Martin J. E., Hurd A. J. Scattering from fractals // J. Appl. Cryst. — 1987. — Vol. 20. — P. 61–78.
 12. Schaefer D. W. Polymers, Fractal and Ceramic Materials // Science. — 1989. — Vol. 243. — P. 1023–1027.
 13. Mudry S., Kulyk Yu. Investigation of Nanoscale Structure by Means of X-ray Small Angle Scattering // Phys. Chem. Solid State. — 2010. — Vol. 11, No. 1. — P. 252–254.

LITERATURA

1. Baughman R. H., Zakhidov A. A., Heer W. A. Carbon nanotubes — the route toward applications // Science. — 2002. — Vol. 297. — P. 787–792.
2. Rakov E. G. Metody polucheniya uglerodnyh nanotrubok // Uspehi himii. — 2000. — Vol. 69, No. 1. — С. 41–49.
3. Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Kruglyak N. E. Rentgenograficheskie metody izucheniya polimernyh sistem. — Kiev: Naukova dumka, 1982. — 296 p.
4. García-Gutiérrez M. C., Nogales A., Hernández J. J., Rueda D. R., Ezquerro T. A. X-ray scattering applied to the analysis of carbon nanotubes, polymers and nanocomposites // Opt. Pura Apl. — 2007. — Vol. 40, No. 2. — P. 195–200.
5. Schaefer D. W., Zhao J., Janis M. Brown J. M., Anderson D. P., Tomlin D. W. Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes // Chem. Phys. Lett. — 2003. — Vol. 375. — P. 369–375.
6. Sen D., Dasgupta K., Bahadur J., Mazumder S., Sathiyamoorthy D. Morphology of carbon nanotubes prepared via chemical vapour deposition technique using acetylene: A small angle neutron scattering investigation // Pramana — J. Phys. — 2008. — Vol. 71, No. 5. — P. 971–977.
7. Vonk C. G. FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. — Geleen: DSM, 1974. — 83 p.
8. Aleksenskij A.E., Bajdakova M.V., Vul' A.Ya., Siklickij V. I. Struktura almaznogo nanoklastera // Fizika tverdogo tela. — 1999. — Vol. 41, No. 4. — P. 740–748.
9. Gin'e A. Rentgenografiya kristallov. Teoriya i praktika. — М.: Fizmatgiz, 1961. — 604 p.
10. Hough L. A., Islam M. F., Hammouda B., Yodh A. G., Heiney P. A. Structure of Semidilute Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions and Gels // NANO LETTERS. — 2006. — Vol. 6, No. 2. — P. 313–317.
11. Martin J. E., Hurd A. J. Scattering from fractals // J. Appl. Cryst. — 1987. — Vol. 20. — P. 61–78.
12. Schaefer D. W. Polymers, Fractal and Ceramic Materials // Science. — 1989. — Vol. 243. — P. 1023–1027.
13. Mudry S., Kulyk Yu. Investigation of Nanoscale Structure by Means of X-ray Small Angle Scattering // Phys. Chem. Solid State. — 2010. — Vol. 11, No. 1. — P. 252–254.