

02

Моделирование взаимодействия NiO с графеновым слоем в композите NiO_x/CNT на основе XANES-спектроскопии

© В.О. Дмитриев¹, В.А. Шматко¹, И.В. Ершов², Е.С. Стеблецова¹, Г.Э. Яловега¹

¹ Южный федеральный университет,
344006 Ростов-на-Дону, Россия

² Донской государственный технический университет,
344003 Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: vashmatko@sfedu.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

В окончательной редакции 19.07.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Проведено моделирование взаимодействия кластеров NiO с графеновым слоем нанотрубки в композитах NiO_x/CNT на основе теоретического анализа рентгеновских спектров поглощения XANES за K-краем Ni. Рассмотрены различные случаи ориентации кристаллографических плоскостей относительно стенки нанотрубки. Определено, что Ni в композите находится преимущественно в состоянии 2+, катионы никеля имеют искаженное октаэдрическое окружение, частицы NiO ориентированы к стенке трубки преимущественно плоскостью (200).

Ключевые слова: XANES-спектроскопия, композиты, углеродные нанотрубки, NiO.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.56999.4927-23

Композиты на основе углеродных наноматериалов и оксидов/гидроксидов переходных металлов, в частности никеля, обладают уникальными физическими и химическими свойствами, что делает их подходящими для использования в качестве катализаторов, сенсоров, суперконденсаторов и других применений [1–3]. Решающую роль в определении производительности и эффективности таких устройств играют поверхностные свойства межфазных границ композитного материала, включая локальную атомную и электронную структуры, молекулярную ориентацию и морфологию поверхности [4]. Спектроскопия рентгеновского поглощения XANES (X-ray absorption near edge structure) в совокупности с теоретическим моделированием дает возможность получить ценную информацию о локальной атомной структуре поглощающего атома на границах раздела, определяя тем самым механизмы взаимодействия между компонентами композита [5].

Основная цель настоящей работы — изучение локальной атомной структуры атомов Ni, расположенных на границах раздела оксид никеля/графеновый слой нанотрубки. В работе представлены результаты исследования локальной атомной структуры и состояния окисления никеля в композите NiO_x/CNT на основе теоретического моделирования ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения XANES.

Измерения спектров рентгеновского поглощения XANES K-края никеля композитов NiO_x/CNT проводились путем регистрации выхода рентгеновской флуоресценции на станции КМС-2 синхротронного центра BESSY II (HZB, Германия, Берлин). Более подробная информация об образцах исследования и деталях эксперимента представлена в работе [6]. Моделирование взаи-

действия NiO с графеновым слоем стенки нанотрубки проводилось на основе самосогласованных расчетов оптимизации геометрии и нахождения равновесного состояния в интерфейсе нанотрубки и NiO с использованием метода сильной связи на основе теории функционала плотности (Density functional based tight binding method DFTB) [7]. Нековалентные взаимодействия между нанотрубкой и поверхностью оксидов учитывались с использованием поправки Ткаченко-Шеффлера (Tkatchenko-Scheffler correction TS) [8], которая описывает вандерваальсовы взаимодействия через лондоновские атомно-парные потенциалы C_6R^{-6} . *Ab initio* расчет XANES-спектров проводился с использованием полнопотенциального метода конечных разностей, реализованного в FDMNES [9]. Для полученных спектров проводилась процедура лоренцевой свертки для учета эффектов уширения. Размер расчетного кластера составлял 7 Å вокруг поглощающего, и теоретический спектр включал вклад от рассеяния 142–150 атомов в зависимости от модели.

Одним из методов анализа спектров рентгеновского поглощения является метод отпечатка пальцев (или fingerprint-анализ). Суть метода — сопоставление спектров исследуемого образца с неизвестной локальной структурой и спектров стандартных соединений с известной структурой. Он основан на аналогичности спектров поглощения соединений с аналогичной локальной структурой. Кроме fingerprint-анализа экспериментальных спектров (при отсутствии необходимого эталонного спектра) проводят сопоставление экспериментального спектра исследуемого образца с теоретически рассчитанными спектрами нескольких структурных моделей с определенной локальной геометрией.

Сравнение экспериментального XANES-спектра *K*-края никеля композита NiO_x/CNT и спектров стандартных соединений (NiO , Ni_2O_3 , металлический никель) [10] показывает наибольшее сходство со спектром NiO (рис. 1) [6], хотя спектральные особенности заметно размыты. Это позволяет утверждать, что преимущественное валентное состояние никеля в композитах 2+ и двухзарядовые катионы никеля имеют октаэдрическое окружение (аналогично катионам никеля в оксиде NiO). Преимущественное содержание никеля в виде NiO подтверждается данными дифракции [6]. NiO в дифрактограмме композита проявляется в виде пиков отражений плоскостей (200), (220), (111). В дифрактограмме также присутствуют пики, соответствующие CNT. Образование совместных никель-углеродных фаз дифракционные исследования не показали. Однако размытие спектральных особенностей и некоторое различие спектров композита и оксида NiO говорит о разупорядочении и изменениях локальной структуры никеля в композите [5]. Изменения в спектре могут быть результатом того, что часть атомов никеля могут иметь в ближайшем окружении не только кислород, но и атомы углерода графенового слоя нанотрубки. Действительно, в гетерофазных и композитных материалах часто реализуются уникальные структурные мотивы, не имеющие аналогов среди объемных материалов.

Структурные модели для расчетов спектров XANES представляли собой фрагмент хиральной нанотрубки диаметром около 5 nm и фрагмент кристалла NiO с поверхностью, соответствующей кристаллографическим плоскостям (111), (200) и (220), ориентированной к графеновому слою стенки нанотрубки (рис. 2). Кристаллографические плоскости были выбраны в соответствии с данными рентгеновской дифракции.

Моделирование адсорбции кластеров NiO на графеновую плоскость нанотрубки показывает, что наиболее вероятной моделью ориентации NiO относительно графеновой плоскости является ориентация кластера оксида к стенке трубки плоскостью (200). Это подтверждается и теоретическими расчетами ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения XANES.

На рис. 3 представлено сопоставление рассчитанных спектров построенных структурных моделей. Можно видеть, что все спектры имеют схожую форму и одинаковый набор наиболее интенсивных спектральных особенностей (пики A-D). Однако спектр модели 3 (ориентация кластера NiO к графеновому слою стенки трубки плоскостью (200)) по форме белой линии, энергетическому положению спектральных особенностей A-D, а также положению минимумов имеет лучшее согласие с экспериментальным спектром. Для моделей 1 и 2 (с ориентацией кластера NiO к графеновому слою стенки трубки плоскостью (220) и (111) соответственно) наблюдается сдвиг минимума между пиками A и B в низкоэнергетическую область, а минимума между пиками B и C в сторону высоких энергий. Энергетическое положение белой линии (пик A) и пика B

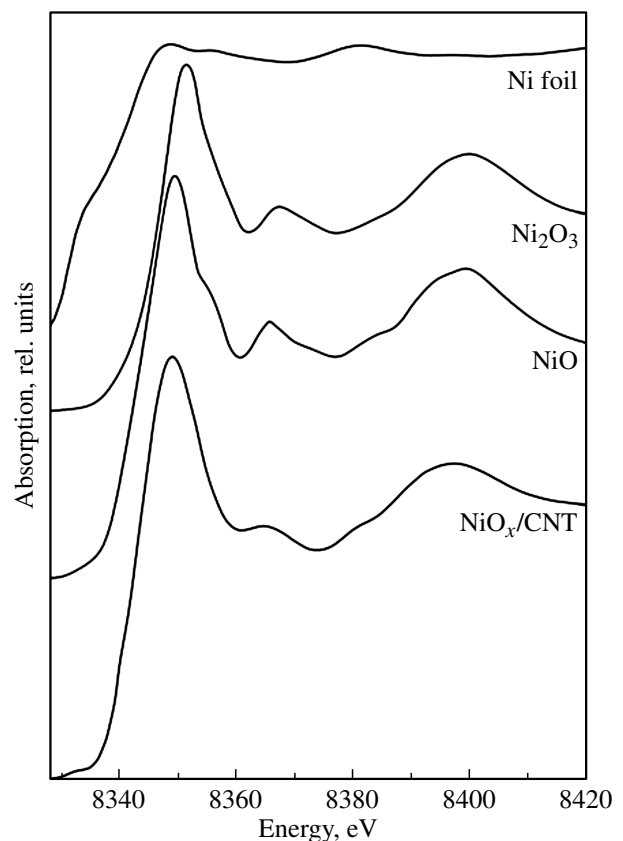


Рис. 1. Сопоставление XANES-спектров *K*-края никеля NiO_x/CNT и стандартных соединений — Ni металлический, NiO, Ni_2O_3 .

совпадает с экспериментом, тогда как пик C сдвигается в сторону низких энергий, пик D расщепляется, что не наблюдается в экспериментальном спектре. На рисунке представлены спектры, при расчете которых в качестве поглощающих атомов выбирались атомы никеля на поверхности кластера NiO , ближайшие к графеновому слою стенки трубки. Видно, что учет нахождения в ближайшем окружении никеля атомов углерода позволяет достичь воспроизведения всех спектральных особенностей и хорошего согласия теоретического спектра с экспериментальным. Вероятно, из-за малых размеров частиц NiO в композите становится значимым вклад искажения октаэдрического кислородного окружения поверхностных атомов никеля за счет появления в их ближнем окружении атомов углерода графенового слоя стенок углеродных нанотрубок, окружающих частицы NiO_x .

Различия в работе выхода поверхности NiO (200) и углеродной нанотрубки приводит к переносу электронов на межфазной границе. Как показали измерения композита NiO_x/CNT с помощью сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ), углеродные нанотрубки в нем переплетаются между собой и с частицами NiO_x [6], и гетерограница NiO_x -CNT может выполнять роль проводящего пути, ускоряя транспорт электронов

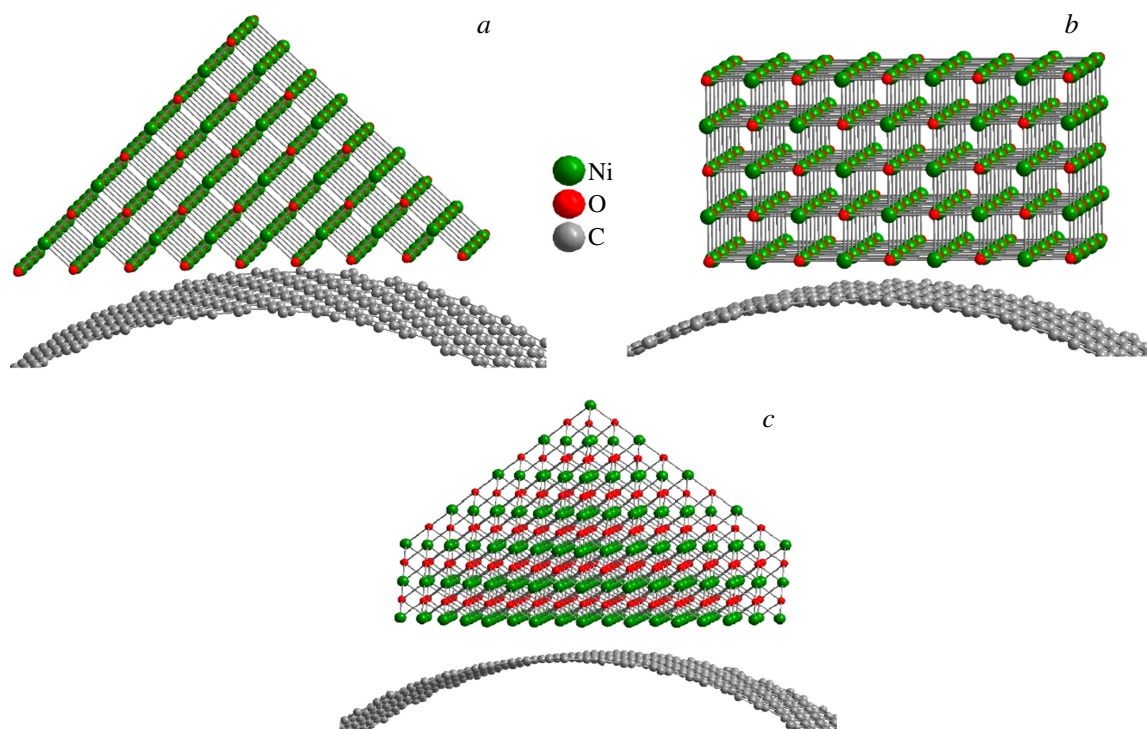


Рис. 2. Структурные модели для расчета теоретических спектров XANES *K*-края никеля: *a* — ориентация NiO к стенке трубки плоскостью (220), *b* — ориентация NiO к стенке трубки плоскостью (200), *c* — ориентация NiO к стенке трубки плоскостью (111).

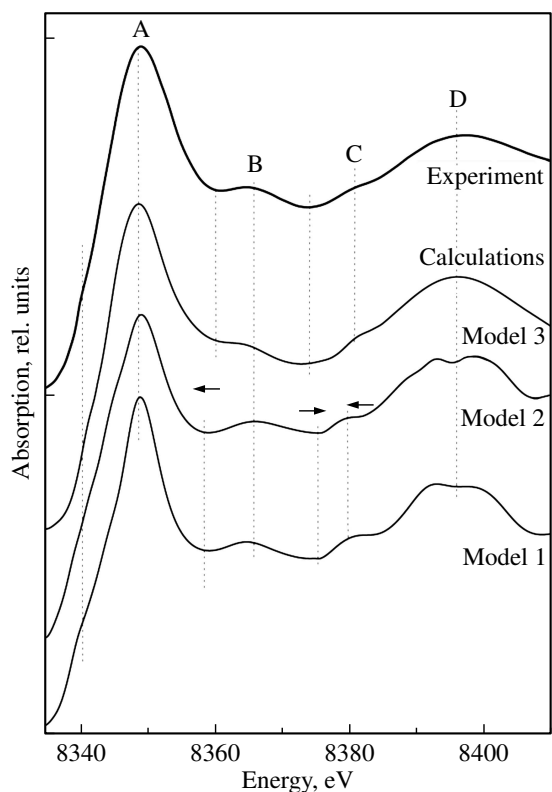


Рис. 3. Сопоставление экспериментального и теоретических XANES-спектров *K*-края никеля NiO_x/CNT. Модель 1 — ориентация NiO к стенке трубки плоскостью (220), модель 2 — ориентация NiO к стенке трубки плоскостью (111), модель 3 — ориентация NiO к стенке трубки плоскостью (200).

между частицами NiO_x и нанотрубками. Этот результат иллюстрирует перспективность применения композитов NiO/CNT в качестве электродного материала в суперконденсаторах.

На основе fingerprint-анализа экспериментальных спектров композита и спектров оксидов никеля, а также проведенных расчетов спектров рентгеновского поглощения XANES определено, что преимущественное оксидное состояние никеля в композите NiO_x/CNT 2+, а локальная структура катионов никеля в композите заметно разупорядочена в сравнении с NiO. Поверхностные атомы никеля имеют в своем ближайшем окружении атомы углерода, что приводит к искажению кислородного октаэдра, характерного для кристаллического NiO. Частицы NiO преимущественно ориентированы к стенке трубки плоскостью (200).

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00459, <https://rscf.ru/project/23-22-00459/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Huang, S. Peng, W. Xiang, C. Wang, X. Wu, J. Mao, T. Zhou. *Chem. Engineer. J.*, **429** (1), 132372 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2021.132372
- [2] A. Roy, A. Ray, S. Saha, M. Ghosh, T. Das, B. Satpati, M. Nandi, S. Das. *Electrochimica Acta*, **283** (1), 327 (2018). DOI: 10.1016/j.electacta.2018.06.154
- [3] Q. Ji, L. Zou, H. Liu, J. Yong, J. Chen, Z. Song, J. Gao. *J. Solid State Chem.*, **303**, 122515 (2021). DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122515
- [4] L. Bazli, M. Siavashi, A. Shiravi. *J. Composites and Compounds*, **1** (1), 1 (2019). DOI: 10.29252/jcc.1.1.1
- [5] I. Preda, L. Soriano, D. Díaz-Fernández, G. Domínguez-Cañizares, A. Gutiérrez, G. R. Castro, J. Chaboy. *J. Synchrotron Radiation*, **20**, 635 (2013). DOI: 10.1107/S0909049513012417
- [6] V. Shmatko, D. Leontyeva, N. Nevzorova, N. Smirnova, M. Brzhezinskaya, G. Yalovega. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **220**, 76 (2017). DOI: 10.1016/j.elspec.2017.03.016
- [7] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, S. Suhai. *J. Phys.: Condensed Matter*, **14** (11), 3015 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/313
- [8] A. Tkatchenko, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **102** (7), 073005 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.073005
- [9] O. Bunau, Y. Joly. *J. Phys.: Condensed Matter*, **21** (34), 345501 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/34/345501
- [10] D. Pan, J.K. Jian, A. Ablat, J. Li, Y. F. Sun, R. Wu. *J. Appl. Phys.*, **112** (5), 053911 (2012). DOI: 10.1063/1.4749408