

Б.І. Ільків¹, С.С. Петровська¹, Я.В. Зауличний^{1,2}, В.М. Гунько³, В.І. Зарко³

Взаємодія наночастинок аеросилу з високопористими вуглецевими матеріалами, отриманими внаслідок обгару І. Залежність енергетичного розподілу p -електронів від ступеня обгару високопористих вуглецевих матеріалів

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03680, Україна, b_ilkiv@ukr.net

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

³Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна

Методом ультрам'якої рентгенівської емісійної спектроскопії вивчено залежність енергетичного розподілу Sp -валентних електронів від ступеня обгару вуглецю при активації високопористих вуглецевих матеріалів. Виявлено відмінності в перекритті p -орбіталей та їх змішування з sp^2 -станами в зразках з різним ступенем обгару. З'ясовано, що після різних ступенів обгару формуються нанопори з відмінними кривизною та розгалуженнями. Найбільш активований стан досліджених нанопористих вуглецевих матеріалів досягнуто при 40 % обгару, що разом з можливою найменшою кривизною пор може забезпечити найефективнішу взаємодію з нанокремнеземом.

Ключові слова: аеросил, емісійна смуга, електронна структура, рентгенівська спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія, силосанові зв'язки.

Стаття постуила до редакції 15.11.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Мікро- і наночастинок відіграють важливу роль в багатьох промислових процесах і природних явищах [1-5]. Дослідження і розробка наноматеріалів є важливими не тільки в багатьох галузях промисловості, але також для захисту навколишнього середовища і медицини. Тому, синтез і дослідження нових наноксидів та нанокомпозитних матеріалів, які призначаються для широкого застосування в промисловості, медицині та біотехнології є важливими для хімії і фізики матеріалів та сучасних технологій [1-6]. Фізико-хімічні властивості наноматеріалів чутливі до розмірних ефектів і залежать не тільки від розподілу частинок за розмірами, але також і від відношення між поверхневими та об'ємними характеристиками частинок, фазового розподілу на поверхні частинок і електронної структури компонентів нанокомпозитів. Вуглець-мінеральні композити [7, 8] можуть бути використані як каталізатори, адсорбенти або компоненти гібридних адсорбентів для хроматографії і аналізу на елементи чи як носії каталізаторів [9-14]. Однак, методи, які використовуються для підготовки нанесення вуглецю на тверді матриці, приводять до такого істотного недоліку, як відсутність пор у

вуглецевих наночастинок [14]. Щоб уникнути цієї проблеми, вуглець-мінеральні композити можуть бути отримані з використанням високопористого активованого вуглецю (АВ), що утворюється з агрегованих нанопористих наночастинок (НПНЧ) [14-17] і мінеральних наночастинок (МНЧ) (наприклад нанокремнезем) шляхом механохімічної активації (МХА). Незважаючи на це виникає декілька питань: 1) яким чином вуглець НПНЧ (ВНПНЧ) і МНЧ розподіляються в композитах; 2) яким чином структурні властивості композитів залежать від розмірів МНЧ і ВНПНЧ; 3) який оптимальний ступінь розбиття мікро- і наночастинок під час МХА, і які хімічні зв'язки формуються між МНЧ і ВНПНЧ під час МХА? Щоб відповісти на ці питання повинні бути вивчені структурні та електронні характеристики композитів.

Ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія (УМРЕС) є інформативним методом для вивчення електронної структури наноматеріалів, тому що глибину проникнення електронного пучка можна змінювати в нанометровому діапазоні в залежності від енергії пучка [18]. Варто звернути увагу на те, що рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС), яка дає інформацію про електронні стани в залежності від хімічної структури

і фазового складу матеріалів, була успішно застосована до вивчення вуглецю і вуглець-мінеральних композитів [19-31], так само як в УМРЕС [32-34]. Незважаючи на певні відмінності у формах спектрів, отриманих за допомогою РФС (розподіл електронів за енергією зв'язку) і УМРЕС (розподіл енергії емітованих атомами фотонів внаслідок переходу з енергетичних рівнів валентної зони на остовний рівень випромінюваного фотона), обидва методи дають взаємодоповнюючу і подібну інформацію. УМРЕС відображають окремо вклад у валентну зону парціальних станів тих сортів атомів, що входять до складу матеріалу, а РФС відображають повний енергетичний розподіл цих електронів в валентній смузі.

Зміни в розмірах частинок від макро- до нанорозмірів призводять до змін розподілів енергетичних станів атомів матеріалу. Оскільки енергія валентної зони E_b рівна

$$E_b = \int_{E_0}^{E_F} g(E) E dE, \quad (1)$$

де E_0 - енергетичне положення дна валентної зони, E_F - енергія Фермі, E - енергія зв'язку валентних електронів, а $g(E)$ - функція розподілу щільності станів електрона, яку відображають смуги УМРЕС та РФС, а значна частина (70-80 %) повної енергії міжатомних взаємодій визначається розподілом енергії валентних електронів, то експериментальні методи, що використовуються для вивчення енергії розподілу валентних електронів (РФС, УМРЕС, електронна оже спектроскопія і т.д.), повинні дати важливу інформацію про вплив розмірів частинок [19, 35-39] на величину повної, а отже і вільної енергії матеріалів.

Визначення методом РФС енергії зв'язку остовних електронів, на вакантні рівні атомів яких переходять валентні електрони досліджуваних симетрій дозволяє сумістити рентгенівські емісійні смуги в єдиній енергетичній шкалі відносно рівня Фермі спектрометра. Це дозволяє визначити енергетичні діапазони розподілу електронів різних симетрій кожного сорту атомів в валентній смузі. Оскільки УМРЕС випромінюються атомами приблизно з 10 шарів, а ширини внутрішніх рівнів остовних електронів $\Delta E < 0,1$ еВ, то цей метод є ефективним для вивчення залежності електронної структури від розмірів наночастинок, що дозволяє оцінити зміну зонної енергії завдяки незмінності хімічного складу та атомної структури в об'ємі цих частинок [40]. Крім того завдяки цьому дослідження УМРЕС дає можливість вивчити зміну енергетичного розподілу валентних електронів завдяки взаємодії між поверхневими атомами складових фаз нанокремнезем/АВ композиту внаслідок його синтезу, що є метою даної роботи.

I. Об'єкти і методи дослідження

Аморфний нанокремнезем А-50, А-300 і А-500

(Дослідний завод Інститут хімії поверхні ім. Чуйка, Калуш, Україна) нагрівали при 650 К протягом декількох годин для видалення адсорбованих сполук [6].

Активованій вуглець (MAST Carbon International Ltd., UK) у вигляді кульок (0,25-0,50 мм) було отримано з фенолформальдегідної смоли, карбонізованої при 1073 К, і CO_2 , активованого при 1183 К (ступінь обгару 30-47 %). Структурні і адсорбційні характеристики подібних матеріалів були детально вивчені раніше [15-17].

Механо-хімічна активація (МХА) сумішей нанокремнезем/АВ (2:1 або 1:1) (40 % обгар) була проведена в кульовому млині з нержавіючої сталі при кімнатній температурі протягом 5 хв. Ця короткотривала МХА була використана, щоб уникнути глибокого розбиття частинок АВ. Середня температура суміші була збільшена до 313 К під час МХА. Однак, локальний нагрів МХА мікро/наночастинок, які обробляються, може бути вищим, що може привести до хімічних реакцій на границі розділу вуглецевих і мінеральних компонентів. МХА призводить до зменшення розмірів наночастинок і при розбитті частинок спостерігається збільшення кількості щілеподібних пор (рис. 1).

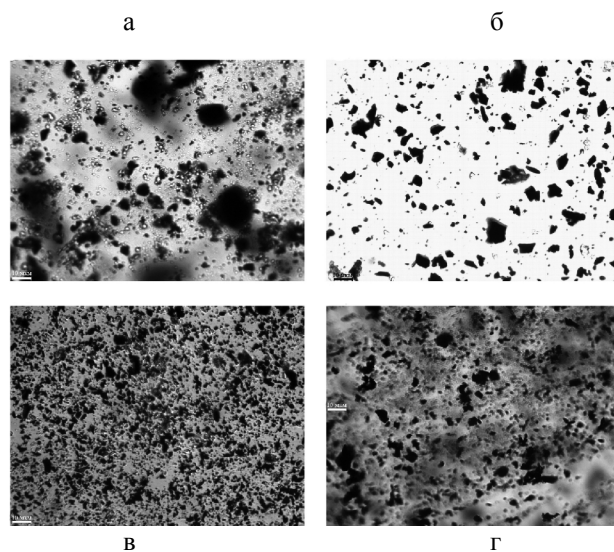


Рис. 1. Мікрофотографії а) А50/АС, б) А-300/АВ, в) А-500/АВ та г) АВ після 5 хв. МХА обробки.

Таким чином, чим більша площа питомої поверхні, тим вузьчий розподіл наночастинок за розмірами (рис. 2).

УМРЕС спектри були записані за допомогою рентгенівського спектрометра-монохроматора РСМ-500 (SCBXА, Буревісник, Санкт-Петербург, Росія) з енергією електронного пучка $E=5$ кеВ та інтенсивністю $I=6 \times 10^{17}$ ел.см⁻². Для порівняльного аналізу змін в електронній структурі валентної зони сумішей нанокремнезем/АВ, оброблених МХА, емісійні SiL_α -, OK_α - і CK_α -смуги (які відповідно відображають розподіл валентних електронів Si, С і О атомів) в зразках А-50, А-300, А-500 і нанокремнезем/АВ були проаналізовані з

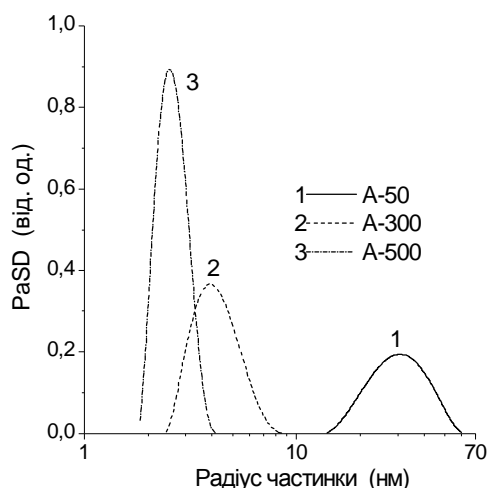


Рис. 2. Початковий розподіл наночастинок кремнезему за розмірами.

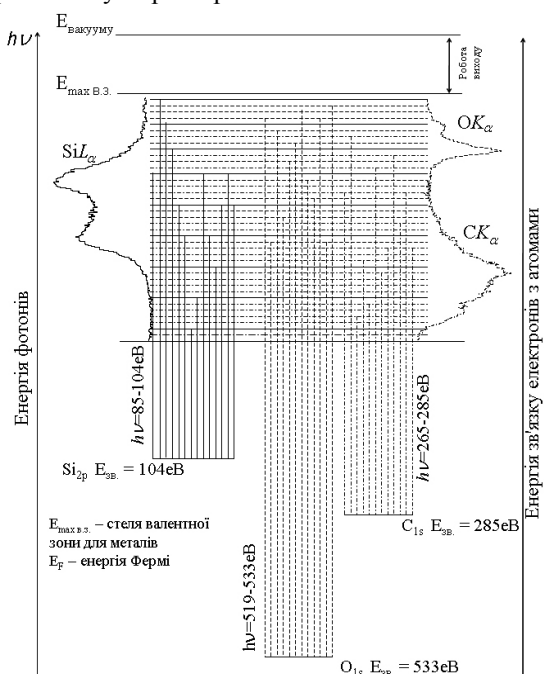


Рис. 3. Схема емісії рентгенівських емісійних смуг, які відображають енергетичний розподіл валентних *Sisd*-(—), *Op*-(- - -) та *Cp*-(- · - · -) електронів.

використанням методу УМРЕС. Функції розподілу енергії фотонів в $СК_{\alpha}$ - і $ОК_{\alpha}$ -смугах емісії відповідають переходу валентних $C2p$ - і $O2p$ -електронів на вакантні $C1s$ - і $O1s$ -рівні з енергією випроміненого фотона $hn = E_{C_{2p}} - E_{C_{1s}}$ і $E_{O_{2p}} - E_{O_{1s}}$ відповідно. Згідно з правилами відбору SiL_{α} (SiL_{23}) смуга емісії відповідає енергії фотона $hn = E_{Si_{3s3d}} - E_{Si_{2p_{1s}}}$ внаслідок переходу валентних електронів $Si3s$ (і $Si3d$) на вакантний рівень $Si2p$ (рис. 3).

Вакансії на остовних рівнях утворюються в результаті взаємодії атомів з електронним пучком.

Режим збудження, що використовувався, не призводить до утворення радіаційних дефектів в

матеріалах, тому що вони з'являються тільки при $I > 5 \times 10^{20}$ ел. \cdot см $^{-2}$ [32]. Залишковий тиск в рентгенівській трубці та об'ємі спектрометра складав $2,67 \times 10^{-4}$ Н. \cdot м $^{-2}$. Для запобігання розриву силосанових зв'язків і термодесорбції кисню, а також спікання наночастинок SiO $_2$ під час проведення вимірювань, дослідні зразки втирали у витравлену і промиту етиловим спиртом грань мідного аноду, який охолоджувався проточною водою. Для того, щоб переконатись у відсутності накладання на ОК $_{\alpha}$ -смугу діоксиду кремнію ОК $_{\alpha}$ -спектру від CuO, таким же способом очищали сусідню із зразком грань і на ній вимірювали інтенсивність рентгенівських квантів в області енергії $h\nu = 510 \div 535$ еВ, яка відповідає ОК $_{\alpha}$ -смузі нанокремнезему. Ці вимірювання до і після дослідження зразків показали, що інтенсивність квантів, генерованих мідним анодом, в зазначеному інтервалі енергії не перевищувала рівень інтенсивності фону.

Для запобігання накладання на OK_{α} -смути кремнезему OK_{α} -смуток сорбованого кисню при різних інтенсивностях променів бомбардуючих електронів ($1,5 \times 10^{17}$, 3×10^{17} , $4,5 \times 10^{17}$ і $6,0 \times 10^{17}$ ел.см⁻²) досліджувалась інтенсивність схилу низькоенергетичної частини OK_{α} -смуток, яка зменшувалась із кожним наступним з перших трьох записів спектру при збереженні їх пікової інтенсивності.

Після чотирьох записів при інтенсивності променя $1,5 \times 10^{17}$ ел·см⁻² форма і півширина OK_{α} -смуги стабілізувались і далі не змінювались, а із зростанням інтенсивності променя стабілізація форми енергетичного спектру наступала при меншому часі опромінення дослідного зразка. Стабілізовані OK_{α} -смуги, збудженні при різних інтенсивностях електронного потоку, були однакові. Стабілізація форми OK_{α} -смуги пов'язана із видаленням із поверхні частинок SiO_2 адсорбованого кисню та H_2O . Характерно, що при подальшому зростанні інтенсивності електронного потоку від 6×10^{17} до 15×10^{17} ел·см⁻² форма OK_{α} -смуг і відношення $I_{\max}(OK_{\alpha})/I_{\text{фон}}$ також не змінювались. При збільшенні інтенсивності потоку до 22×10^{17} ел·см⁻² у фокусі бомбардування досліджувані зразки випромінювали біле світло і їх температура перевищувала 1573 К. За таких умов відношення $I_{\max}(OK_{\alpha})/I_{\text{фон}}$ зменшувалось внаслідок втрати кисню із поверхневого шару наночастинок SiO_2 . Зміна кисневого оточення для окремих атомів кремнію в дослідних зразках SiO_2 у результаті вилучення атомів кисню приводила також до зміни форми SiL_{α} -смуг за рахунок зміни співвідношення низькоенергетичної і високоенергетичної парціальної складової енергетичного спектру.

Підготовчі досліді дозволили вибрати для подальших досліджень оптимальну інтенсивність потоку опромінення 6×10^{17} ел.см⁻², при якій зберігалася стехіометричність SiO₂ і відбувалося швидке звільнення дослідних зразків від молекул адсорбованої води та кисню. Для отримання стабільних спектрів, були проаналізовані четвертий-

дев'ятий записи.

Використовувалася дифракційна решітка з періодом 600 nm^{-1} і радіусом кривизни 6 m (OK_α і SK_α), або 2 m SiL_α . У першому випадку застосовували фільтруюче дзеркало із золотом, а в другому випадку - з полістиролом. Апаратурні спотворення були меншими, ніж $0,2$ і $0,3 \text{ eV}$ для SiL_α і OK_α , а точність запису спектрів становила $0,1 \text{ eV}$. Рентгенівські фотони були зареєстровані з використанням вторинного електронного помножувача KBL-1505.

Нами були досліджені рентгенівські фотоелектронні спектри (РФС) валентних та внутрішніх рівнів зразків, що є сумішшю аеросилу з АВ. Дослідження проводилось на установці UHV-Analysis-System (SPECS, Німеччина). Система оснащена напівсферичним аналізатором PNOIBOS 150. Протягом усіх експериментів тиск іонізаційної камери системи був меншим, ніж $9 \times 10^{-8} \text{ Па}$. У якості збудника РФС випромінювання використовувався Al K_α випромінювач ($E=1486,6 \text{ eV}$). РФС-спектри були отримані при сталій контрольній енергії 25 eV . Енергетична шкала спектрометра калібрувалася на енергетичне положення Au $4f_{7/2}$ та Cu $2p_{3/2}$, які рівні $84,00 \pm 0,05 \text{ eV}$ та $932,66 \pm 0,05 \text{ eV}$ відповідно, по відношенню до E_F . Енергетичні зміщення, зумовлені зарядовими ефектами калібрували за РФС спектрами C $1s$ -електронів гідрокарбонатів. Зразки розміщувались на молибденовій підкладці.

II. Аналіз тонкої структури SK_α -смуг емісії вуглецевих матеріалів, отриманих внаслідок різних ступенів обгару

Високопористі вуглецеві матеріали отримувались при різних умовах активації протягом певних періодів, тому було вивчено залежність енергетичного розподілу Sp -валентних електронів від ступеня обгару вуглецю при активації цих

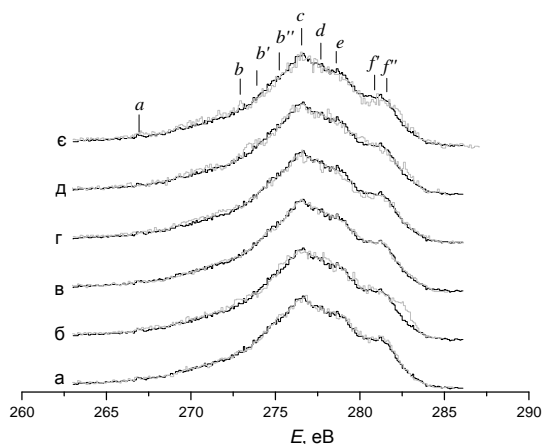


Рис. 4. Суміщення в єдиній енергетичній шкалі енергій фотонів SK_α -смуг емісії високопористих вуглецевих матеріалів після обгару 30-47 %: 30 % - чорна лінія; а) 36 %, б) 40 %, в) 41 %, г) 44 %, д) 45 %, е) 47 % - сіра лінія.

матеріалів, досліджуючи SK_α -смуги емісії в високопористих вуглецевих матеріалах при обгарі 30, 36, 40, 41, 44, 45 і 47 %. Для з'ясування такої залежності SK_α -смуги емісії, нормовані на пікову інтенсивність, отримані від зразка активованого при найменшому ступені обгару 30 % сумішались в єдиній енергетичній шкалі із спектрами зразків в порядку зростання ступеня обгару (рис. 4).

Отримані від зразків після 30 % та 36 % обгару SK_α -смуги по формі практично співпадають, особливо в низькоенергетичній вітці, яка відображає sp^2 -зв'язуючі орбіталі. В області енергій, що відповідає π -зв'язуючим станам після відпалу 36 % SK_α -смуга дещо ширша, більш ніж на $0,3 \text{ eV}$. Однак це розширення лише на $0,1 \text{ eV}$ більше за апаратурні спотворення. На відміну від SK_α -смуг графіту в високоенергетичній вітці та припіковій області проявляються чітко розділені особливості b , d та e , які спостерігаються в нанотрубках та оніонах. Це свідчить про наявність $\sigma+\pi$ -зв'язуючих орбіталей в нанопорах випаленого матеріалу, як це проявляється всередині нанотрубок [41].

З порівняння SK_α -смуг емісії високопористих вуглецевих матеріалів після обгару 30 і 40 % видно, що основні зміни форми смуги емісії після обгару 40 % спостерігаються у високоенергетичній вітці де відображаються чисті π - та змішані $\sigma+\pi$ -стани. Також зазначимо, що дещо збільшилась інтенсивність особливостей b' і b'' . Однак найбільшим ефектом є розширення на $0,3-0,8 \text{ eV}$ у високоенергетичній бік π -підсмуги, за рахунок появи тут особливості, подібно як у фулеренах [42], де розщеплення π -смуги на дві особливості відображає різні ступені перекриття π -орбіталей атомів вуглецю на відстанях $0,138 \text{ nm}$ і $0,144 \text{ nm}$. Звідси по аналогії можна зробити висновок, що після обгару вуглецевого матеріалу виникла π -підсмуга з меншими ступенем перекриття π -орбіталей, а електрони, задіяні в цій підсмугі, мають більшу енергію і слабший зв'язок з атомами вуглецю. Зміна ступеня перекриття π -орбіталей може бути викликана збільшенням кривизни поверхні пор, і, можливо, навіть одностінними атомними перегородками між ними. До того ж розширення і підвищення інтенсивності особливості d , яка в фулеренах, нанотрубках, оніонах відображає $\sigma+\pi$ -змішані стани, утворені за рахунок перекриття σ -орбіталей всередині цих фаз, свідчить про те, що ці зміни є наслідком дуже тонких пор з великою кривизною їх поверхні після 40 % обгару [43].

Подальше збільшення ступеня обгару до 41 % знову призвело до повного співпадіння SK_α -смуг цього зразка та отриманої після обгару 30 %. Причиною такого співпадіння могли бути відмінності в умовах після 41 і 40 % обгару, які привели до зміни кривизни поверхонь пор і зникнення відмінностей у перекритті π -орбіталей. Можливе також виникнення зв'язків з атомами продуктів обгару, в яких задіяні найбільш високоенергетичні електрони, завдяки чому їх енергія знизилась або відбувся перенос цих електронів на акцептори.

Після 44 % обгару відмінність SK_α -смуги емісії

від 30 % виявилась в основному в підвищенні інтенсивності практично в усій довгохвильовій вітці, зокрема особливостей a , b , b' та зменшенні інтенсивності короткохвильових особливостей e і f , розщеплення π -підсмуги f і, як наслідок, звуження спектру при $I > I_{\text{max}}$.

Підвищення інтенсивності CK_{α} -смуги в області зосередження sp^2 -гібридних станів, що забезпечують σ -зв'язки, свідчить про збільшення тут вкладу Sp -станів. Очевидно за рахунок зменшення їх в високоенергетичній вітці. Оскільки зменшується інтенсивність особливості e та в області енергій 279,5 еВ, яка межує з особливістю e , то можна вважати, що це є наслідок зменшення тут вкладу π -станів, які були змішані з σ -орбіталами. Все вищесказане вказує на те, що електрони в p_{π} -станах, які задіяні в $\sigma+\pi$ -змішаних підсмугах, після продовження відпау виявились задіяні в sp^2 -зв'язках σ -типу. Це могло статися внаслідок руйнування пор, яке супроводжувалось розривом π -станів і утворення із них σ -зв'язків, які, очевидно, формують ці вуглецеві високопористі матеріали.

CK_{α} -смуґа емісії, отримана від вуглецевих високопористих матеріалів після обгару 45 %, відрізняється від CK_{α} -смуги після обгару 30 % тим, що в низькоенергетичній області тепер збільшена інтенсивність лише особливостей a , тоді як в високоенергетичній вітці спостерігається прояв особливості f' з інтенсивністю значно меншою, ніж після 40 % обгару зразка. Крім того зростає інтенсивність CK_{α} -смуги при $hn \approx 280$ еВ, внаслідок чого π -смуґа стає менш розділеною. Все це свідчить про деяке збільшення p_{π} -зв'язуючих станів.

Порівняння CK_{α} -смуґ емісії, отриманих після обгару 30 і 47 %, виявило теж незначні відмінності і досить подібні до тих, що проявлялись в попередньому зразку. Однак на відміну від зразка зі

ступенем обгару 45 % в CK_{α} -смузі матеріалу після обгару 47 % π -підсмуґа чітко відділена мінімумом при 280,5 еВ від $\sigma+\pi$ -частини CK_{α} -смуґи, а інтенсивність особливості f така сама, як в зразку після обгару 40 %. Хоча енергетична ширина особливості f' втричі менша, ніж у вказаному тільки що порівнянні проведеного нами аналізу CK_{α} -смуґ емісії.

Висновки

Проведений аналіз залежності тонкої структури CK_{α} -спектрів емісії від ступеню обгару більшого ніж 40 % виявив:

- 1) деяку нерегулярну квазіперіодичність зміни вкладу Sp_{π} -станів в високоенергетичній вітці CK_{α} -смуґ, що є наслідком відмінності в перекритті p_{π} -орбіталей та їх змішування з sp^2 -станами.
- 2) виявлена залежність перекриття Sp_{π} -орбіталей свідчить, що після різних ступенів обгару формуються нанопори з відмінними кривизною та розгалуженнями.
- 3) найбільший перерозподіл Sp_{π} -станів у високоенергетичний бік після 40 % обгару свідчить про найменше перекриття π -орбіталей між собою та з sp^2 -станами, що вказує на меншу кривизну нанопор.
- 4) найменше перекриття Sp_{π} -орбіталей і їх високоенергетичне положення вказує на те, що найбільш активований стан досліджених нанопористих вуглецевих матеріалів досягнутий при 40 % обгару. Це разом з можливою найменшою кривизною пор може забезпечити найефективнішу взаємодію з нанокремнеземом.

- [1] C.P. Pool Jr., F.J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. J. Wiley & Sons, New York. 400 p. (2003).
- [2] S.V. Volkov, E.P. Kovalchuk, V.M. Ogenko, O.V. Reshetnyak. *Nanochemistry, Nanosystems, Nanomaterials*. Naukova Dumka, Kiev, 312 p. (2008).
- [3] A.A. Chuiko (Ed.), *Medical Chemistry and Clinical Application of Silicon Dioxide*. Naukova Dumka, Kiev, 416 c. (2003).
- [4] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, P.P. Gorbik. *Water at Interfaces*. Naukova Dumka, Kiev, 694 p. (2009).
- [5] A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (Eds.). *Nanomaterials and Supramolecular Structures*. Springer, Dordrecht, 420 p. (2010).
- [6] V.M. Gun'ko, I.F. Mironyuk, V.I. Zarko, E.F. Voronin, V.V. Turov, E.M. Pakhlov, E.V. Goncharuk, Yu. M. Nychiporuk, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya, S.V. Pakhovchishin, N.N. Vlasova, P.P. Gorbik, O.A. Mishchuk, A.A. Chuiko, J. Skubiszewska-Zięba, W. Janusz, A.V. Turov, R. Leboda. Morphology and surface properties of fumed silicas. // *J. Colloid Interface Sci.*, **289**, pp. 427-445 (2005).
- [7] R. Hughes. *Deactivation of Catalysts*, Academic Press, New York, 265 p. (1984).
- [8] B. Delmon, G.F. Froment (Eds.) *Catalyst Deactivation*. Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [9] A.E. Lisovskii, Ch. Aharoni. Carbonaceous Deposits as Catalysts for Oxydehydrogenation of Alkylbenzenes. // *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **36**, pp. 25-74 (1994).
- [10] I. Halasz, C. Horvath, Patent, Ger. 1183715.
- [11] R. Leboda. *Modification of surface properties of silica gels from the point of view of their application in chromatography*. Ph. Thesis, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin (1974).
- [12] В.С.Васильева, А.В. Киселев, Ю.С. Никитин, Р.С. Петрова, К.Д. Щербакова Графитированная сажа как адсорбент в газовой хроматографии. // *Журнал физ.химии*, 1961, **35**, сс. 1889-1891 (1961)

- [13] R. Lebeda. Modification of surface properties of silica gel from the point of view of their application in chromatography. XVI. Preparation of carbosils using Co_3O_4 catalyst in the pyrolysis reaction of alcohols. // *Anal. Chem.* (Warsaw) **25**, pp. 69-75 (1980).
- [14] R. Lebeda. Preparation of complex carbon-silica adsorbents with different properties. // *Chromatographia*, **9**, pp. 549-554 (1980).
- [15] R. Lebeda Carbon-mineral adsorbents – new type of sorbents. Part I. The methods of preparation. // *Mater. Chem. Phys.*, **31**, pp. 243-255 (1992); Part II. Surface properties and methods of their modification // *Mater. Chem. Phys.*, **34**, pp. 123-141 (1993).
- [16] N. K. Bebris, A.V. Kiselev Liquid chromatography on carbosilochrom and carbosilica gel-silica adsorbents with a modified carbon surface. // *Chromatographia*, **11**, pp. 206-211 (1978).
- [17] A. Gierak, R. Lebeda. Preparation of carbonaceous adsorbents by catalytic decomposition of hydrocarbons for chromatographic applications. // *J. Chromatogr.*, **483**, pp. 197-207 (1989)
- [18] H. Colin, G. Guiochon Development and use of carbon adsorbents in high-performance liquid-solid chromatography. // *J. Chromatogr.*, **126**, pp. 43-62 (1976).
- [19] R. Lebeda. Modification of surface properties of silica gels in aspect of their application in chromatography. XIX. The effect of the condition of preparation of complex carbon-silica adsorbents on their surface properties. // *Chem. Anal.* (Warsaw), **25**, pp. 979-991 (1980).
- [20] R. Lebeda. The chemical nature of adsorption centres in modified carbon-silica adsorbents prepared by the pyrolysis of alcohols. // *Chromatographia*, **11**, pp. 703-708 (1980).
- [21] W. Rudzinski, A. Gierak, R. Lebeda, A. Dąbrowski. Studies of properties of complex carbon-silica adsorbents used in sorption-desorption processes (solid-phase extraction). // *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**(7-8), pp. 667-672 (1995).
- [22] J.P.R. Vissers, F.P.M. Merex, S.M.A. Bouwens, V.H.J. de Deer, R. Prins. Carbon-covered alumina as support for sulfide catalysis. // *J. Catal.*, **114**, pp. 291-302 (1988).
- [23] T. Hubbard, Ed., *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 5667 p. (2002).
- [24] V.M. Gun'ko, O.P. Kozynchenko, V.V. Turov, S.R. Tennison, V.I. Zarko, Y.M. Nychiporuk, T.V. Kulik, B.B. Palyanytsya, V.D. Osovskii, Y.G. Ptushinskii, V.A. Turov, Structural and adsorption characteristics of activated carbons possessing significant textural porosity. // *Colloids Surf. A.*, **317** (1-3), pp. 377-387 (2008).
- [25] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, O.P. Kozynchenko, D. Palijczuk, R. Szmigielski, S.V. Kerus, P.P. Gorbik, Characteristics of adsorption phase with water/organic mixtures at a surface of activated carbons possessing intraparticle and textural porosities. // *Appl. Surf. Sci.*, **254**(10), pp. 3220–3231 (2008).
- [26] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, O.P. Kozynchenko, V.G. Nikolaev, S.R. Tennison, S.T. Meikle, E.A. Snezhkova, A.S. Sidorenko, F.Ehrburger-Dolle, I. Morfin, D.O. Klymchuk, S.V. Mikhalovsky, Activation and structural and adsorption features of activated carbons with highly developed micro-, meso- and macroporosity. // *Adsorption*, **17**(3) pp. 453-460 (2011).
- [27] J. Nordgren, P. Glans, N. Wassdahl, Progress in Ultra-Soft X-ray Emission Spectroscopy. // *Physica Scripta.*, **34**, pp. 100-107 (1991).
- [28] M.J. Rosemary, I. MacLaren, T. Pradeep, Carbon onions within silica nanoshells. // *Carbon.*, **42**, pp. 2329–2366 (2004).
- [29] Sh. Wu, H. Ju, Y. Liu, Conductive mesocellular silica–carbon nanocomposite foams for immobilization, direct electrochemistry, and biosensing of proteins. // *Adv. Funct. Mater.*, **17**, pp. 585–592 (2007).
- [30] V. Vamvakaki, M. Hatzimarinaki, N. Chaniotakis, Biomimetically synthesized silica-carbon nanofiber architectures for the development of highly stable electrochemical biosensor systems. // *Anal. Chem.*, **80**, pp. 5970–5975 (2008).
- [31] R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Zh. Chen, B. Tu, D. Zhao, Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas. // *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, pp. 11652-11662 (2006).
- [32] Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонін, С.С. Звезда Особенности рентгеновских CK_α -спектров эмиссии фулерена C_{60} // *Доповіди НАНУ*, **9**, сс. 76-80 (2004).
- [33] Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонін, С.С. Звезда Особенности рентгеновских CK_α -спектров эмиссии онионов и терморасширенного графита // *Доповіди НАНУ*, **2**, сс. 70-74 (2005).
- [34] Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонін, С.С. Звезда Особливості рентгенівських CK_α -спектрів емісії вуглецевих волокон. // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**, сс. 378-383 (2005).
- [35] X. Guo, X. Liu, B. Xu, T. Dou, Synthesis and characterization of carbon sphere-silica core-shell structure and hollow silica spheres. // *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **345**(1), pp. 141-146 (2009)
- [36] Я.В. Зауличний Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана // *Порошковая металлургия*, **7/8**, сс. 75-85 (1999)

- [37] Я.В. Зауличний Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана // *Порошковая металлургия*, **9/10**, сс. 75-84 (1999)
- [38] Я.В. Зауличний Рентгеноелектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку BaTiO_3 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3**, сс. 623-628 (2002)
- [39] Я.В. Зауличний, О.О. Фоя, В.М. Гунько, В.І. Зарко, І.Ф. Миронюк, Т.В. Гергель, В.Л. Челядин Вплив розміру наночастинок пірогенного кремнезему на енергетичний стан валентних електронів // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**, сс. 767-773 (2008)
- [40] А.А. Фоя, Я.В. Зауличний, В.І. Зарко, В.Л. Бекеньов. Сужение ультрамягких рентгеновских спектров и изменение зонной энергии электронов вследствие диспергирования порошков рутилоподобного TiO_2 до наноразмеров // *Доповіді НАНУ*, **2**, сс. 76-81 (2007).
- [41] Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонин, С.С. Звезда, Э.В. Прилуцкий, О.В. Прилуцкий, Е.А. Кац. Особенности тонкой структуры рентгеновских эмиссионных SK_{α} -полос многостенных углеродных нанотрубок. // *Порошковая металлургия*, **5/6**, с. 85-91 (2006)
- [42] Я.В. Зауличний, Ю.М. Солонин, С.С. Звезда. Зависимость особенностей электронной структуры фуллеренов от мощности пучка бомбардирующих электронов. // *Сб. Углеродные наночастицы в конденсированных средах*, Минск, сс. 85-922 (2006).
- [43] С.С. Звезда. Рентгеноспектральне дослідження особливостей електронної структури вуглецевих наноматеріалів: Дис. ...канд. фіз.-мат наук/ НАН України, Інститут проблем матеріалознавства., К., 170с. (2006).

В.І. Ільків¹, С.С. Петровська¹, Я.В. Зауличний^{1,2}, В.М. Гунько³, В.І. Зарко³

Interaction of Aerosil Nanoparticles with High-Porous Carbon Materials Obtained Due to Burn-off I. Dependence of Energy Distribution of p -Electrons on Degree of Burn-off of High-Porous Carbon Materials

¹ Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, 3 Krzhyzhanivsky Str., Kyiv, 03680, Ukraine, b.ilkiv@ukr.net

² National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnical Institute" Engineering-physical faculty, 35 Politekhnichna Str., Kyiv 03056, Ukraine

³ Chuiko Institute of Surface Chemistry, 17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

Dependence of the energy distribution of the Cp -valence electrons on the carbon burn-off degree at activation of high-porous carbon materials was studied using ultra-soft X-ray emission spectroscopy (USXES). Differences in the $p\pi$ -orbitals overlapping and their mix with the sp^2 -states in samples with different burn-off degree were revealed. It was found that after different burn-off degrees nanopores with different curvature and branching form. The most activated state of nanoporous carbon materials was achieved at 40 % burn-off that along with possible smallest curvature of pores can provide the most effective interaction with nanosilicas.