

УДК 546.26.162

Ю.М. НИКОЛЕНКО, А.М. ЗИАТДИНОВ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, химические связи и структура кислород- и кислородфторсодержащих соединений графита

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены химические связи и структура кислород- и кислородфторсодержащих соединений графита. Установлено, что превышение верхнего предела окисления углеродной решетки, за которым следует изменение типа химических связей между матрицей и интеркалатом, происходит на этапе гидролиза соединений. Найдено, что неоднородное электронное строение исходной углеродной матрицы (или ее фрагментов) является необходимым условием для образования между углеродом и фтором связей так называемого полуионного («полуковалентного») типа, а протяженная слоистая углеродная структура необязательна для формирования таких связей.

Ключевые слова: графит, интеркалированные соединения графита, химическая связь, структура, кислород, фтор, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

X-ray photoelectron spectroscopy, chemical bonds and structure of oxygen- and oxygen-fluorine-containing compounds of graphite. Yu.M. NIKOLENKO, A.M. ZIATDINOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Chemical bonds and structure of oxygen- and oxygen-fluorine-containing compounds of graphite were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that the excess of the upper limit of carbon lattice oxidation (followed by a change in the type of chemical bonds between the matrix and intercalate) occurs on the phase of hydrolysis of compounds. It was shown that the inhomogeneous electronic structure of the initial carbon matrix (or its fragments) is a necessary condition for the formation of bonds of the so-called semi-ionic («semi-covalent») type between carbon and fluorine and extended layered carbon structure is not necessary for the formation of such bonds.

Key words: graphite, intercalation compounds of graphite, chemical bond, structure, oxygen, fluorine, X-ray photoelectron spectroscopy.

Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) к изучению графита, интеркалированных и других соединений на основе графита обусловлено возможностью получения прямой информации о строении исследуемых веществ, характере химической связи между интеркалатом и матрицей, а также о плотности состояний вблизи уровня Ферми. Эти данные в дальнейшем используются для анализа и объяснения физико-химических свойств интеркалированных соединений графита (ИСГ), а также оптимизации путей синтеза соединений, обладающих полезными для практического применения свойствами.

Во многих случаях акцепторные (донорные) ИСГ можно представить как своеобразную ионную соль, состоящую из положительно (отрицательно) заряженных слоев углерода

*НИКОЛЕНКО Юрий Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ЗИАТДИНОВ Альберт Муктасимович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00211-а) и Президиума РАН (проекты № 09-И-П118-07, 12-И-0-04-001).

и противоположно заряженных слоев интеркалата [4]. Особенностью ряда акцепторных ИСГ является существование у них некоторого предела окисления углеродной матрицы. Окисление ее выше указанного предела (сверхокисление), достигаемое подбором условий синтеза и/или концентраций реагентов, приводит к образованию ковалентных связей между интеркалатом и углеродной матрицей и, как следствие, к искажению (гофрировке) углеродных слоев. Наибольшую склонность к образованию различных структурных модификаций и типов химических связей проявляют кислород- и фторсодержащие соединения, имеющие перспективы практического применения. Выбранная исходная углеродная матрица, используемые реагенты, условия проведения и последовательность химических реакций влияют на состав, строение и физико-химические свойства конечного продукта. Свойства продукта зависят также от структуры слоя интеркалата и агрегатного состояния, в котором находится вещество в межслоевом пространстве графита. Однако существующие на сегодняшний день данные о влиянии указанных факторов на характер образующихся химических связей и структуру соединений внедрения в графит, принципиально важные для получения на основе ИСГ материалов с заданными характеристиками, – несистематичные, а некоторые важные аспекты этой проблемы до сих пор слабо либо вовсе не изучены. В данной работе представлены некоторые результаты исследований методом РФЭС влияния указанных выше факторов на характер химических связей и структуру кислород- и кислородфторсодержащих соединений графита.

Кислородсодержащие соединения графита. Ранее нами методом РФЭС были изучены кислородсодержащие соединения, синтезированные на основе порошкообразного графита [1]. Установлено, что при определенных концентрациях окислителя эти соединения могут существовать в форме ионной соли, т.е. относиться к ИСГ. Для них существует предел окисления графитовой матрицы (≈ 1 электрон на 18 атомов углерода), превышение которого ведет к перестройке пространственной и электронной структуры соединения. Гибридизация валентных орбиталей углерода при этом меняется с sp^2 на sp^3 . Однако в той работе не рассматривалось возможное влияние на свойства конечного продукта реакции характеристик исходной матрицы (степени ее графитизации, размеров графитовых блоков, типа упаковки слоев графита и т.д.). Промежуточные продукты окисления графита также не были изучены. Остался открытым и вопрос о возможности отнесения полученных данных ко всему объему частиц порошка графита. В данной статье изложены результаты исследований характера химических связей между интеркалатом и матрицей в ряду кислородсодержащих соединений графита, в частности влияния природы исходной матрицы на результат синтеза.

При синтезе образцов использовались пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) с размерами $0,7 \times 0,7 \times 0,04$ см³, где $0,7 \times 0,7$ см² – площадь базовой грани. Окисленный графит (ОГ) получали при температурах от 313 до 343 К действием КСlO₃ на бисульфат графита C₂₄⁺HSO₄⁻ · kH₂SO₄ (k ≤ 2), помещенный в концентрированную серную кислоту. Каждую из навесок бисульфата графита окисляли определенным и увеличивающимся по ряду из 16 образцов (N = 16) количеством бертолетовой соли, добавлявшейся в серную

Таблица 1

Структурные параметры полученных образцов окисленного графита и количество КСlO₃, использованного при их синтезе

N обр.	a, Å	I _c , Å	КСlO ₃ , г/моль
1	2,464	6,67	0,012
2	2,464	6,67	0,025
3	2,464	6,67	0,06
4	2,460	6,74	0,12
5	2,453	6,74	0,24
6	2,449	6,74	0,48
7	2,451	6,74	1,0
8	2,449	6,74	2,0
9	2,451	6,67	3,0
10	2,440	6,67	4,0
11	2,438	6,67	5,0
12	2,437	6,67	6,0
13	–	6,67	7,0
14	2,438	6,67	8,0
15	–	6,67	9,0
16	–	6,67	10,0

Примечание. Прочерк – соответствующий параметр для некоторых образцов не измерялся.

кислоту (табл. 1). Окисленный продукт выделяли из раствора 68 масс. % HNO_3 , отмывая до полного удаления сульфат-ионов из промывных растворов. Избыток нитрат-ионов удаляли концентрированной HCl . Далее продукт отмывали от HCl дистиллированной водой. Общая формула соединений – $\text{C}_x \cdot \text{O}_y \cdot \text{H}_z \cdot k\text{H}_2\text{O}$.

В табл. 1 приведены некоторые структурные параметры полученных образцов: I_c – период идентичности вдоль оси c ; a – постоянная углеродной подрешетки в базовой плоскости. Точность определения I_c и a составляла $\pm 0,02$ и $\pm 0,002 \text{ \AA}$, соответственно. В пределах точности измерений значения a для первых трех образцов ряда совпадают с таковой для исходного ВОПГ ($a_{\text{ВОПГ}} = 2,464 \text{ \AA}$). Сравнение I_c со значением межплоскостного расстояния в ВОПГ ($d_{\text{ВОПГ}} = 3,35 \text{ \AA}$) показывает, что все полученные вещества относятся к соединениям 1-й стадии внедрения, т.е. в них между ближайшими слоями интеркалата находится всего один слой углерода.

При исследовании соединений сначала измерялись спектры фотоэлектронов внешней поверхности ОГ. Далее пластинки расщепляли и измеряли спектры фотоэлектронов с их сколов.

Примеры РФЭ спектров 1s-электронов углерода и кислорода, полученных с поверхности и сколов ОГ, приведены на рис. 1. В спектрах C1s отмечено положение линии, относящейся к углероду, ковалентно связанному с кислородом одинарной связью, и сдвинутой в сторону больших энергий связи ($E_{\text{св}}$) относительно линии углерода графитовой матрицы на 2,1 эВ. Для исследованного ряда образцов анализировались следующие характеристики, полученные из спектров остовных электронов: отношение общего количества кислорода C_o к общему количеству углерода C_c ($a(N) = C_o / C_c$); полная ширина на полувысоте (ΔE) пика 1s-электронов кислорода $\Delta E_o(N)$; отношение количества углерода, ковалентно связанного с кислородом, $C_{\text{с-о}}$, к общему количеству углерода ($b(N) = C_{\text{с-о}} / C_c$).

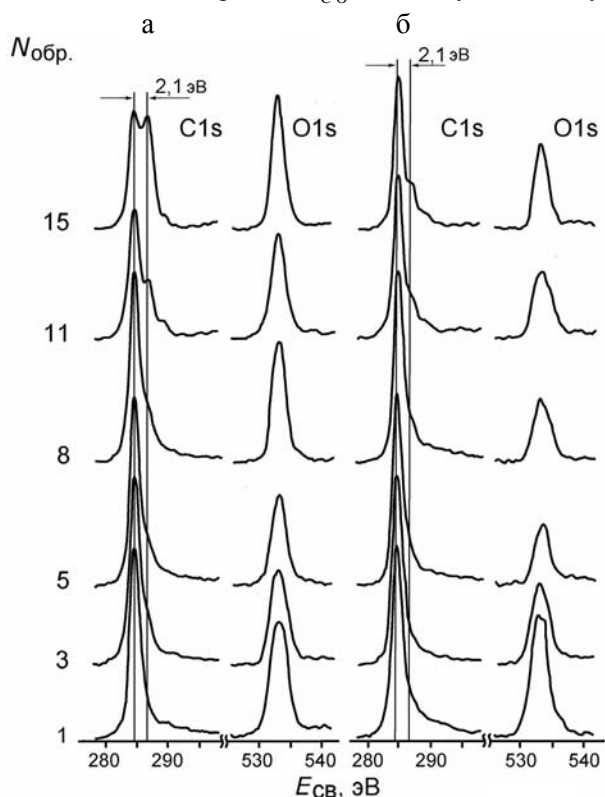


Рис. 1. Спектры C1s- и O1s-электронов ОГ (а – поверхность, б – скол образца)

Из анализа характеристик, полученных из спектров сколов ОГ (рис. 2), следует, что в образцах $N = 1-8$ кислородсодержащий интеркалат не образует ковалентной связи с матрицей. Зависимость $b(N)$ свидетельствует, что такая связь образуется в образцах $N = 9-16$, когда состояние sp^2 -гибридизации атомов углеродной сетки становится энергетически невыгодным. В спектрах C1s этих образцов появляется пик углерода, связанного с кислородом, увеличивающийся по интенсивности с «ростом» номера образца (рис. 1). Зависимости $a(N)$ и $\Delta E_o(N)$ также испытывают скачкообразное изменение при переходе к образцам $N = 9-16$ (рис. 2).

Характеристики спектров поверхностей пластинок ОГ, аналогичные характеристикам спектров их сколов, также скачкообразно изменяются при

переходе от образцов $N = 1-8$ к образцам $N = 9-16$. Этот факт имеет важное значение, так как позволяет распространить предположения, сделанные ранее при изучении спектров поверхностей частиц порошков ОГ [1], на весь их объем. Таким образом, можно заключить, что первые восемь соединений относятся к интеркалированным соединениям графита, остальные являются оксидами графита.

Так как ОГ являются продуктом многоступенчатого синтеза, то возникает очевидный вопрос: на каком его этапе происходит «сверхокисление» углеродной матрицы? Можно предположить, что это происходит уже при внесении критического количества бертолетовой соли (или другого окислителя), определяющего количество кислорода, который в дальнейшем будет образовывать ковалентные связи с sp^3 -гибридизованным углеродом гофрированных слоев матрицы. Для решения этого вопроса был синтезирован и изучен ряд из 16 образцов бисульфата графита, окисленного бертолетовой солью.

Синтез проводился на пластинках ВОПГ по методике, описанной выше. Количество вносимого окислителя использовалось то же, что и при синтезе изученного ряда ОГ (табл. 1). Однако образцы не отмывались азотной и соляной кислотами и не подвергались гидролизу. При проведении исследований навески веществ извлекались из маточных растворов и тотчас помещались в спектрометр. Избыток жидкой фракции удалялся с поверхности образцов в процессе откачки спектрометра. Спектры 1s-электронов углерода поверхностей окисленных соединений (рис. 3) показывают, что на этом этапе синтеза окисленного графита не происходит образования значительного количества ковалентных C–O связей даже для образцов $N = 9-16$, содержащих критическое количество окислителя. Постоянная a углеродной подрешетки сохраняет свое значение ($2,44 \pm 0,01 \text{ \AA}$) для всех образцов, указывая на неизменность длин C–C связей. Следовательно, сила и характер взаимодействия между матрицей и интеркалатом сохраняются по всему ряду образцов бисульфата графита, окисленного бертолетовой солью, и исследованные соединения относятся к ИСГ.

Приведенные в работе [8] данные исследований ИСГ с H_2SO_4 свидетельствуют о том, что в этом соединении в слое интеркалата нет изолированных ионов $S_2O_8^{2-}$. Слой интеркалата следует рассматривать как сетку скрепленных водородными связями отрицательных ионов, экранированных меняющейся фракцией H^+ и H_2SO_4 , так что заряд в слое интеркалата достаточно размыт. Очевидно, что и в изученных нами образцах бисульфата графита наличие бертолетовой соли в составе интеркалата не приводит к появлению локальных максимумов в распределении отрицательного заряда в слое. При этом в образцах $N = 10-16$ наблюдается несколько большее (на $\approx 0,03 \text{ \AA}$) межплоскостное расстояние, чем в образцах $N = 1-9$. Можно предположить, что в них с ростом количества использованного $KClO_3$ происходит структурный переход в слое интеркалата, возможно связанный с изменением пространственной ориентации интеркалированных молекул и/или типа упаковки углеродных слоев. Однако характер организации слоя при этом не меняется.

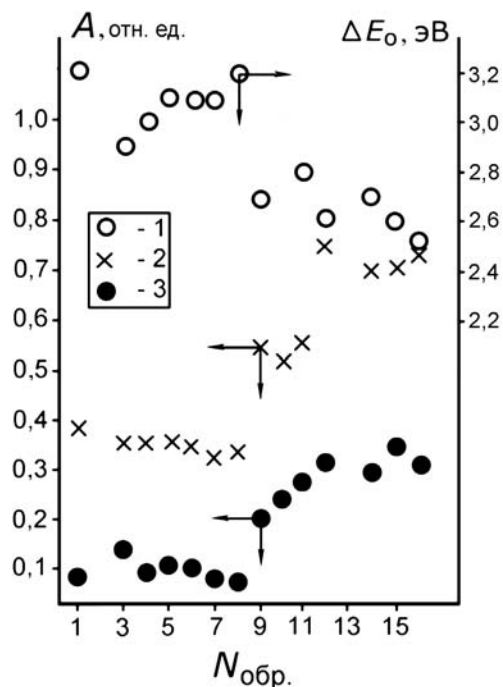


Рис. 2. Характеристики ОГ, полученные из спектров основных электронов (1 – $\Delta E_0(N)$, 2 – $a(N) = C_o / C_c$, 3 – $b(N) = C_{c-o} / C_c$)

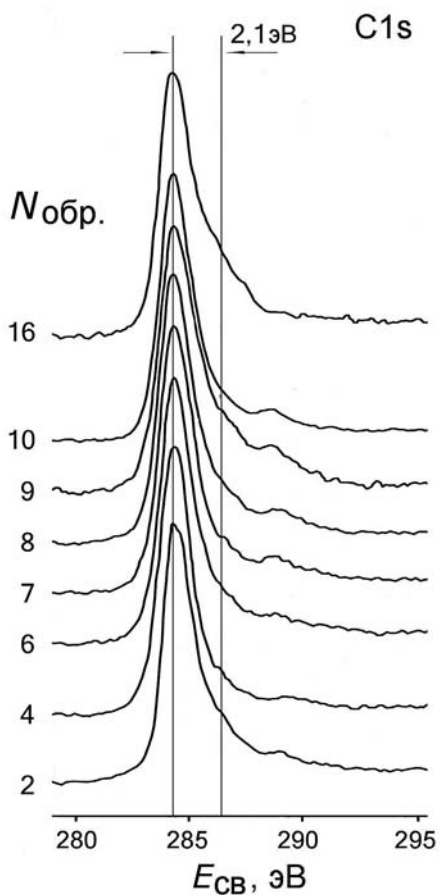


Рис. 3. Спектры C1s-электронов бисульфата графита

лигнин (ФЛ). При синтезе ФОГ исходными веществами служили порошкообразные ОГ с разным содержанием кислорода. Для получения ОГ в качестве окислителя использовался KMnO_4 в смеси с 96%-й серной и 68%-й азотной кислотами. Количество окислителя увеличивалось по ряду из тринадцати образцов. Отношение количества углерода к кислороду (C/O) в полученных соединениях изменялось от 10,2 до 1,5. Первые пять образцов исходных ОГ представляют собой интеркалированные, а остальные, с отношением C/O от 5,2 до 1,5, – ковалентные соединения.

Фторирование ОГ проводилось в избыточном количестве BrF_3 при комнатной температуре. Затем полученные соединения были подвергнуты гидролизу. Гидролиз сопровождался сильным разрыхлением образцов и образованием более тонкодисперсных соединений, разделявшихся на гидрофильную и гидрофобную фазы. Гидрофильная фаза оседала на дно сосуда с раствором (фаза Д), гидрофобная поднималась к поверхности раствора (фаза В). Химический анализ показал, что количество фтора в ФОГ уменьшается с уменьшением значения C/O в исходном ОГ. В образцах фазы Д количество кислорода было больше, чем в соответствующих образцах фазы В.

Исходный для синтеза ФЛ гидролизный лигнин представляет собой полимер с макромолекулами нерегулярной конфигурации и молекулярной массой в пределах от 10^2 до 10^6 . Его молекулы построены из ароматических и алифатических углеродных фрагментов. В составе гидролизного лигнина присутствуют различные кислородсодержащие

Таким образом, изучение методом РФЭС промежуточного продукта синтеза оксида графита показало, что при взаимодействии образцов бисульфата графита с бертолетовой солью при всех концентрациях окислителя образуются кислородсодержащие соединения внедрения в форме ионной соли. Только последующие удаление H_2SO_4 из ИСГ и гидролиз продукта ведут к «дестабилизации» взаимодействия между матрицей и интеркалатом. При соответствующих концентрациях окислителя происходит изменение гибридизации валентных орбиталей углерода и образование ковалентных связей с кислородом.

Кислородфторсодержащие соединения графита. В литературе большое внимание уделяется изучению соединений фторированного графита, имеющих практическое значение [5]. Широкое применение этих соединений обусловлено в том числе тем, что в них реализуются химические связи различного типа между углеродом и фтором. Методом РФЭС выявлены ионные, ковалентные C–F связи, а также связи так называемого полуионного («полуковалентного») типа. Отмечено расхождение между данными РФЭС и ЯМР-исследований фторированного графита. В случае ЯМР-исследований [7] связи «полуионного» типа не были обнаружены.

Объектами исследования в настоящей работе являлись ряд фторированных оксидов графита (ФОГ) и фторированный гидролизный

функциональные группы. Фторирование лигнина проводилось с применением BrF_3 в атмосфере HF в температурном интервале от 260 до 270 К.

Для уточнения характера химической связи между углеродом и фтором в вышеописанных соединениях были измерены РФЭ и Оже-спектры поверхности порошка природного графита, фторированного с помощью BrF_3 при температуре 450–470 К. Полуколичественная оценка содержания элементов по данным РФЭС показала, что отношение углерода к фтору (C/F) на поверхности полученного фторированного графита (ФГ) ≈ 5 .

Спектры C1s всех образцов ФОГ состоят из нескольких линий (рис. 4а). Линия в спектре углерода, отмеченная как C...F, появляется после обработки ОГ трифторидом брома. Следовательно, этот пик можно отнести к углероду, связанному с одним атомом фтора. При этом $E_{\text{св}} \text{F1s}$ в исследованных ФОГ находится в пределах от 687,1 до 688,1 эВ – меньше значений энергии связи 1s-электронов фтора в материалах с ковалентными фторуглеродными связями, лежащих в интервале от 689,1 до 690,1 эВ [10].

В спектрах C1s ФОГ присутствуют также линии, по значению $E_{\text{св}}$ соответствующие углероду групп $>\text{CF}_2$ и $-\text{CF}_3$. Однако количество этих функциональных групп в ряду ФОГ непостоянно. Интегральная интенсивность соответствующих линий углерода составляет от 5 до 15% интегральной интенсивности линии сигнала C1s, отнесенной к C...F. Указанные функциональные группы могут являться частью алифатических фрагментов, возникающих при деструкции исходных ОГ в процессе их фторирования. В любом случае эти фрагменты не определяют основной мотив структурной организации в приповерхностных областях ФОГ.

На рис. 5 представлены Оже-спектры фтора некоторых образцов ФОГ, ФГ, ковалентного соединения фторопласт-4 (Ф-4) и ионного соединения CaF_2 . «Квазиатомный» характер Оже-спектра фтора в CaF_2 свидетельствует об ионной природе связи в этом веществе (рис. 5а). Размытие контуров Оже-линий фтора в Ф-4, ФГ и ФОГ

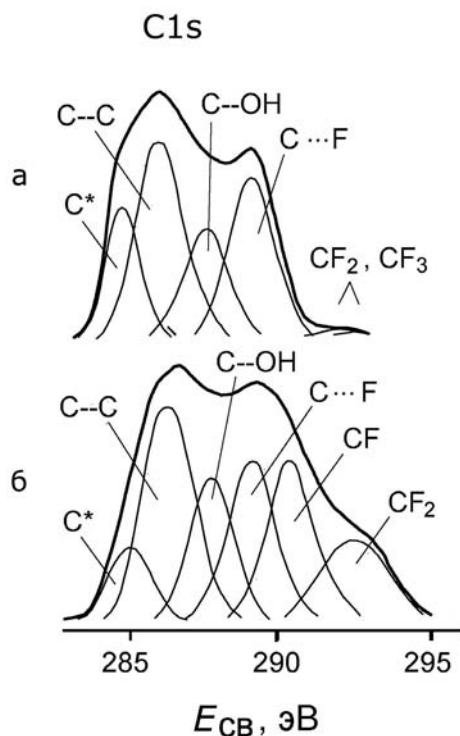


Рис. 4. Спектры C1s фтороксида графита (образец 8Д, «донная» фаза ФОГ) и фторированного лигнина. а – ФОГ, б – ФЛ. C* – линия углеводородных загрязнений

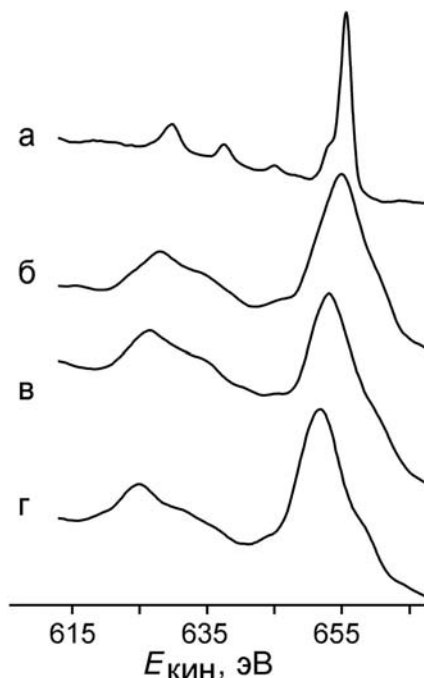


Рис. 5. Оже-спектры $KL_{23}L_{23}$ фтора: а – CaF_2 ; б – ФОГ; в – ФГ; г – Ф-4

указывает на заметное участие его L -уровней в образовании связывающих орбиталей. Были определены модифицированные Оже-параметры (α') спектров фтора, представляющие собой суммы $E_{\text{кин}}$ наиболее интенсивной компоненты KLL -серии и $E_{\text{св}}$ $1s$ -электронов фтора. Сравнение значений α' в ФГ, ФОГ и CaF_2 со значением α' в Ф-4 позволяет определить изменения величин электростатических потенциалов в начальных неионизированных (ΔV) и в конечных ионизированных (ΔR) состояниях фтора в исследуемых веществах относительно таковых в Ф-4 (табл. 2). Следует отметить большее отличие $E_{\text{кин}}$ наиболее интенсивных $KL_{23}L_{23}$ линий и $E_{\text{св}}$ $F1s$ в ФОГ от соответствующих параметров Ф-4, чем это наблюдается для ФГ (табл. 2).

Таблица 2

Энергетические характеристики спектров фтора, эВ

Соединение	$E_{\text{кин}}$	$\Delta E_{\text{кин}}$	$E_{\text{св}}$	$\Delta E_{\text{св}}$	α'	ΔV	ΔR
Ф-4	651,6	0	689,8	0	1341,4	0	0
ФГ	652,9	-1,3	688,5	1,3	1341,4	1,3	0
ФОГ 6В	655,1	-3,5	687,5	2,3	1342,6	1,7	-0,6
ФОГ 6Д	654,9	-3,3	687,6	2,2	1342,5	1,7	-0,5
ФОГ 8В	654,6	-3,0	687,6	2,2	1342,2	1,8	-0,4
ФОГ 8Д	654,6	-3,0	687,9	1,9	1342,5	1,4	-0,5
ФОГ 9Д	654,9	-3,3	687,7	2,1	1342,6	1,5	-0,6
CaF_2	655,5	-3,9	684,9	4,9	1340,3	5,4	0,5

Примечание. $\Delta E_{\text{кин}}$ и $\Delta E_{\text{св}}$ – изменения значений кинетических энергий Оже-электронов и энергий связи $1s$ -электронов фтора относительно таковых в Ф-4, соответственно. Точность определения $E_{\text{св}}$ и $E_{\text{кин}}$ не хуже $\pm 0,1$ эВ.

Во всех изученных образцах ФОГ указанные характеристики устойчиво воспроизводятся, свидетельствуя об идентичности природы преобладающих химических состояний фтора. С учетом приведенных в табл. 3 значений $E_{\text{кин}}$, $E_{\text{св}}$, α' для фтора, а также $E_{\text{св}}$ $1s$ -электронов углерода, связанного с фтором, лежащих в интервале от 289,0 до 289,6 эВ, рассматриваемую связь $\text{C}\cdots\text{F}$ в ФОГ можно отнести к «полуионному» («полуковалентному») типу.

В спектре $1s$ -электронов фтора ФГ присутствует линия с $E_{\text{св}} = 688,5 \pm 0,1$ эВ. Отличие $E_{\text{св}}$ $F1s$ от таковой в Ф-4 обусловлено, видимо, разным электростатическим потенциалом в полимерном соединении и кристаллической аллотропной форме углерода. При переходе от Ф-4 к ФГ в пределах точности измерений $\Delta R = 0$. Данный факт может свидетельствовать о близости характеристик связи, образующейся между углеродом и фтором в Ф-4 и ФГ.

В спектрах $1s$ -электронов углерода ФЛ (рис. 4б) наряду с интенсивными линиями, относящимся к связям $\equiv\text{CF}$ ($E_{\text{св}} = 290,5 \pm 0,2$ эВ) и $>\text{CF}_2$ ($E_{\text{св}} = 292,5 \pm 0,2$ эВ), присутствует также пик, который можно отнести к «полуионной» связи $\text{C}\cdots\text{F}$ ($E_{\text{св}} = 289,2 \pm 0,2$ эВ). Наличие разных фторуглеродных связей подтверждает и спектр $1s$ -электронов фтора ФЛ, который аппроксимируется двумя пиками: с $E_{\text{св}} = 689,2 \pm 0,2$ эВ (F1) и $E_{\text{св}} = 687,8 \pm 0,2$ эВ (F2). По значениям $E_{\text{св}}$ пик F1 можно отнести к фтору, участвующему в связях $\equiv\text{CF}$ и $>\text{CF}_2$, а пик F2 – к фтору, участвующему в образовании «полуионной» связи $\text{C}\cdots\text{F}$. Таким образом, исследования ФЛ показывают, что наличие в веществе протяженной слоистой углеродной структуры не является необходимым условием для образования фторуглеродных связей «полуионного» типа.

Следует отметить, что связь между углеродом и фтором всегда имеет частично ионный характер. Это обусловлено разной электроотрицательностью элементов. При этом обычное предположение о том, что электроотрицательности атома А (χ_A) и атома В (χ_B) постоянны, справедливо только для двухатомных молекул типа АВ. В случае многоатомных молекул и кристаллических структур это предположение значительно менее

правдоподобно, поскольку полярные и ионные эффекты в одной связи индуцируют соответствующие эффекты в соседних связях. В терминах метода молекулярных орбиталей можно сказать, что коэффициент λ в выражении $\psi_A + \lambda\psi_B$, описывающем молекулярную орбиталь, зависит не только от разности электроотрицательностей $\chi_A - \chi_B$, но также и от электроотрицательностей других атомов и групп, присоединенных к связи А–В [2]. Следует также учесть, что при синтезе ФОГ фторированию подвергалась предварительно окисленная углеродная матрица. Другими словами, электронная структура матрицы перед фторированием была предварительно изменена вследствие присутствия кислорода. Из всего этого следует, что, изменяя электронную структуру углеродной матрицы путем ее предварительного окисления, можно контролировать типы образующихся фторуглеродных связей.

В работе [9] методом дифракции нейтронов исследовались фторграфитовые соединения 1-й стадии, имеющие формулу C_xF ($x = 2,47; 2,84; 3,61$). Экспериментальные данные показали, что на границах областей sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода связь С–F имеет несколько большую длину (1,40 Å) по сравнению с таковой в $(CF)_n$ и $(C_2F)_n$ (1,36 Å). Следует отметить, что в рассматриваемых ФОГ методом ЯМР на ядрах ^{19}F были выявлены атомы фтора, более слабо связанные с графитовой матрицей [3].

Некоторые структурные модели оксида графита, учитывающие физико-химические свойства соединения, предполагают наличие в нем ненасыщенных углерод-углеродных связей [6]. Исходный ряд ОГ может содержать в себе области углеродной матрицы, сохранившие sp^2 -гибридизацию валентных электронов атомов углерода. Соответственно, в процессе фторирования атомы фтора могут вступать в связь с углеродом на границах «областей» с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией. С учетом сопряжения углерод-углеродных связей разного типа, а также присутствия кислорода можно ожидать, что распределение электронной плотности между фтором и углеродом будет отличаться от наблюдаемого в стандартном соединении типа $(C_2F_4)_n$. Это в свою очередь приводит к регистрации других энергий связи углерода и фтора вследствие изменения электростатического потенциала как начальных (до фотоионизации), так и конечных состояний исследуемых атомов.

Результаты исследований показывают, что метод РФЭС позволяет получить важную информацию об электронном строении и химических связях в углеродных материалах и их соединениях. С помощью этого метода можно также изучать влияние условий синтеза на электронное строение углеродных материалов и их соединений. Так, при взаимодействии образцов бисульфата графита с бертолетовой солью при всех концентрациях окислителя образуются кислородсодержащие соединения внедрения в форме ионной соли. Экспериментально установлено, что превращение этих соединений в оксид графита (с изменением характера связи углерода с кислородом) происходит на этапе их гидролиза. В результате сравнительного изучения РФЭ спектров поверхности и сколов кислородсодержащих соединений, синтезированных на основе ВОПГ, выявлена корреляция изменений в спектрах $C1s$ -электронов поверхности и объема образцов в зависимости от количества окислителя, использованного при синтезе. Найдено, что фторирование окисленного графита при температурах до 375 К приводит к появлению в нем связи между углеродом и фтором так называемого полуионного («полуковалентного») типа. На основе сравнительного анализа данных РФЭС различных фторуглеродных систем показано, что предварительное окисление углеродной матрицы является одним из условий образования такого рода связей, а протяженная слоистая углеродная структура не обязательна для их формирования.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.А. Уминскому и к.х.н. А.К. Цветникову за синтез и химический анализ соединений ОГ, ФОГ и ФЛ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Знатдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. Синтез и исследование интеркалированных кислородсодержащих соединений графита // ЖНХ. 1985. Т. 30, вып. 7. С. 1658–1664.
2. Коулсон Ч. Валентность / пер. с англ. В.К. Быковского и Л.Н. Лабзовского; под ред. д.ф.-м.н. Н.Д. Соколова. М.: Мир, 1965. 426 с.
3. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеев Л.А., Николенко Ю.М. Синтез и исследование фтороксидов графита // ЖНХ. 1992. Т. 37, № 3. С. 483–490.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation Compounds of Graphite // Adv. Phys. 1981. Vol. 30, N 2. P. 139–326.
5. Hamwi A. Graphite oxyfluoride: behaviour as electrode material in lithium batteries // J. Power Sources. 1994. N 48. P. 311–325.
6. Hontoria-Lucas C., Lopez-Peinado A.J., de Lopez-Gonzalez D., Rojas-Cervantes M.L., Martin-Aranda R.M. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization // Carbon. 1995. Vol. 33, N 11. P. 1585–1592.
7. Panich A.M. Nuclear Magnetic Resonance Study of Fluorine-Graphite Intercalation Compounds and Graphite Fluorides // Synth. Met. 1999. Vol. 100. P. 169–185.
8. Salaneck W.R., Brucker C.F., Fischer J.E., Metrot A. X-ray photoelectron spectroscopy of graphite intercalation with H_2SO_4 // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24, N 9. P. 5037–5046.
9. Sato Y., Itoh K., Hagiwara R., Fukunaga T., Ito Y. On the so-called «semi-ionic» C–F bond character in fluorine-GIC // Carbon. 2004. Vol. 42, N 15. P. 3243–3249.
10. Watanabe N., Nakajima T., Touhara T. Graphite fluorides. Amsterdam: Elsevier, 1988. 263 p.

Медицинские препараты, разработанные в ТИБОХ ДВО РАН

Гистохром для кардиологии



Применяется при лечении острого инфаркта миокарда, перспективен при лечении инсульта. Не имеет противопоказаний, не оказывает токсического действия на печень и почки, не изменяет статус периферийной крови.

Гистохром для офтальмологии

Широко используется при лечении гемофтальмов различной этиологии и других глазных патологий, сопровождающихся дистрофией сетчатки и сосудов глаза.