

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 543.42:546.26-162

ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОРОД- И КИСЛОРОДФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА, МЕТОДОМ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1996 г. Ю. М. Николенко, А. К. Цветников, Т. Ю. Назаренко, А. М. Зиятдинов

Институт химии ДО РАН, Владивосток

Поступила в редакцию 12.12.94 г.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) исследованы ряды оксидов графита (ОГ), и фтороксидов графита (ФОГ), полученных фторированием в избыточном количестве VfF_3 и последующим гидролизом ОГ различных ступеней окисления. Гидролиз фторированных образцов приводит к более тонкому диспергированию исходных продуктов и разделению полученных веществ на две фракции с разной лиофильностью. Измерены рентгеноэлектронные спектры обеих фракций. Значение энергии связи ($E_{\text{св}}$) $\text{F}1s$ -электронов в ряду ФОГ находится между величиной $E_{\text{св}} \text{F}1s$ в типичном ионном соединении LiF и ковалентных соединениях типа $(\text{CF})_n$ и $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$. Предполагается, что в исследованных веществах с большим содержанием окислителя сохраняются фрагменты с неискаженной структурой графита как на этапе окисления кислородом, так и при последующем фторировании образцов.

ВВЕДЕНИЕ

Потенциальные возможности использования фторированных оксидов графита в прикладных целях, в частности, в качестве катодных материалов, вызывают к ним повышенный интерес. Однако строение и свойства ФОГ до настоящего времени слабо изучены. Одной из причин этого является отсутствие полных сведений о строении и свойствах ОГ, являющихся исходными продуктами в синтезе ФОГ.

Исследования методом ЭПР и рентгеноэлектронной спектроскопией ОГ, полученных окислением порошкообразного графита бертолетовой солью (KClO_3) [1], показали существование критического значения окисления графитовой матрицы, при котором происходит структурная перестройка последней с образованием ковалентного соединения с sp^3 -гибридизованными валентными орбиталями углерода. В [2] предложена структурная модель ОГ, включающая в себя фрагменты матрицы с атомами углерода, имеющими sp^2 -гибридизованные орбитали валентных электронов.

Данные по синтезу и изучению свойств ФОГ с различным содержанием фтора приведены в [3, 4]. В [5] сообщается, что при фторировании ОГ элементарным фтором при 100°C получают ФОГ принципиально новой структуры, в котором соседние углеродные слои попарно связаны C–C-связями.

Результаты изучения рассматриваемых ФОГ другими физическими и химическими методами приведены в [6]. Целью настоящей работы является исследование методом РЭС образцов ФОГ, в

первую очередь характера взаимодействия фтора с исходной кислородсодержащей матрицей в различных степенях окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный ряд ОГ был синтезирован с использованием в качестве окислителя KMnO_4 в смеси с 96%-ной серной и 68%-ной азотной кислотами. Количество окислителя ступенчато увеличивалось по ряду, содержавшему тринадцать образцов. Фторирование ОГ проводили в идентичных условиях в присутствии избыточного количества VfF_3 . Гидролиз VfF_3 , сольватированного в окисленную матрицу, сопровождается дополнительным окислением и фторированием исходного продукта и приводит к сильному разрыхлению структуры и образованию более тонкодисперсного соединения. Выделение последнего на делительной воронке позволило разделить образовавшийся при гидролизе продукт на гидрофильную и гидрофобную фазы. Более детальное описание способа получения исследованных соединений приведено в [6]. Методом РЭС исследовали обе фазы полученных соединений. Типичные спектры $\text{C}1s$ -электронов образцов ОГ и ФОГ, важные для понимания последующего анализа экспериментальных данных, приведены на рис. 1.

Исследования ОГ и ФОГ проводили на серийном спектрометре ЭС 2401 с использованием AlK_α -излучения. Разрешение по $4f_{7/2}$ -пику золота составляло 1.5 эВ. В процессе измерения вакуум в камере анализатора поддерживали на уровне 6×10^{-8} мм рт. ст. Шкалу энергий калибровали по

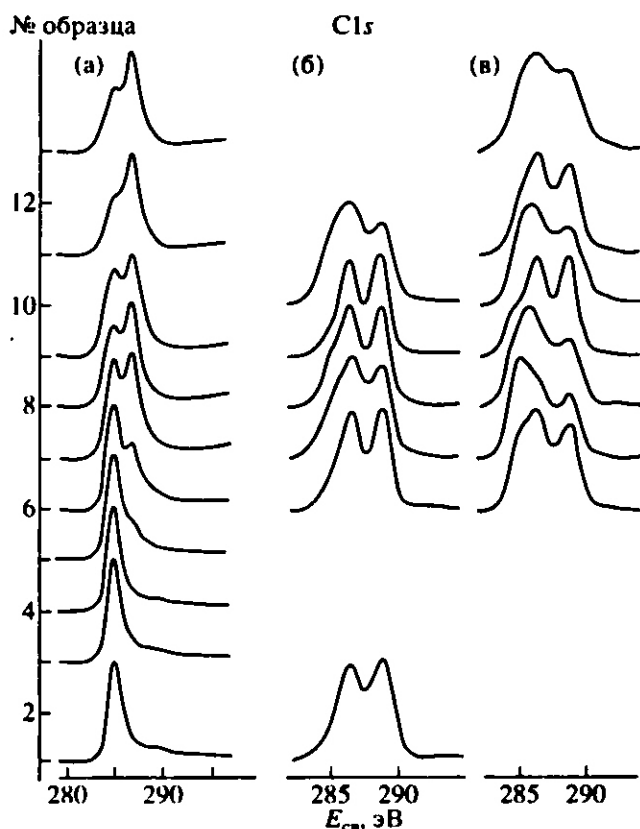


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры $C1s$ -электронов образцов: а – оксида графита; б – "верхней" фазы фторированного оксида графита; в – "донной" фазы фторированного оксида графита.

пику $C1s$ углеродных загрязнений, энергию связи которого полагали равной 285.0 эВ. Корреляционная функция, учитывающая различный спектральный выход $C1s$ - и $F1s$ -фотоэлектронов, была определена экспериментально на стандартных соединениях $(CF)_n$ и $(C_2F_4)_n$. Относительные концентрации других элементов определяли с использованием значений сечений фотоионизации из [7]. Влияние на результаты измерений разной величины ослабления потока $C1s$ - и $F1s$ -электронов в слое поверхностных загрязнений было изучено по изменению отношения интенсивностей линий фтора и углерода матрицы на примере соединения б "донной" фазы (далее, "Д") до и после напыления золота на поверхность образца. Напыление проводили в камере предварительной подготовки образцов спектрометра.

Оценочное определение количества компонент в сложных спектрах $C1s$ -электронов образцов ряда ФОГ, а также в спектрах некоторых соединений ОГ проводили по результатам применения математической обработки по методике, предложенной в [8–10]. Обработанные спектры эквивалентны спектрам, измеренным на приборе с монолинейной аппаратной функцией и с разрешением, в два раза бóльшим, чем в реальных экс-

периментах. Экспериментальные спектры ОГ и ФОГ после фильтрации статистического шума, вычитания фона и сателлитной структуры, обусловленной немонохроматичностью источника рентгеновского излучения, моделировали из компонент, имеющих соответственно различные и гауссову форму линий. При выборе форм линий – компонент спектра углерода в ряду ОГ – опирались также на подход, изложенный в [11]. Пример последовательной обработки спектра $C1s$ -электронов ФОГ 8 "Д" представлен на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Асимметричная форма линии наиболее интенсивных компонент спектров $C1s$ -электронов первых шести образцов ряда ОГ (рис. 2), характерная для проводящих материалов, показывает, что в этих веществах даже приповерхностные слои порошкообразных соединений, подверженные наибольшему воздействию окислителя в процессе синтеза, представляют собой в основном фазу гидрата гидроксида графита с неискаженными слоями углерода в состоянии sp^2 -гибридизации [1, 12].

Менее интенсивные пики по величине сдвига их $E_{св}$ относительно $E_{св}$ главного пика ($\Delta E_{св}$) можно отнести к углероду, ковалентно связанному с кислородом одинарными ($\Delta E_{св} = 1.9 \pm 0.1$ эВ) и двойными ($\Delta E_{св} = 3.2 \pm 0.1$ эВ) связями. Пик $C1s$ -электронов, отнесенный к связи С–ОН, начинает заметно расти с образца ОГ 6. При этом линии спектра углерода матрицы симметризируются, что указывает на изменение типа гибридизации орбиталей валентных электронов углерода с sp^2 и sp^3 [1], а $E_{св}$ линий увеличивается на 0.7–1.1 эВ. Форма линии кислорода указывает на наличие неоднородного уширения (рис. 3), т.е. на ее многокомпонентность. Следовательно, на поверхности образцов присутствуют разные кислородсодержащие фрагменты.

Интегральные интенсивности спектров остовных электронов элементов А и В, образующих между собой химическую связь или составляющих функциональную группу типа $-AB_n$, должны удовлетворять условию

$$\frac{nI_A\sigma_B}{I_B\sigma_A} = 1, \quad (1)$$

где I_A , I_B – интегральные интенсивности, σ_A , σ_B – сечения фотоионизации остовных электронов соответственно элементов А и В, n – количество атомов В, связанных с атомом А. Погрешность в оценке относительных концентраций в методе РЭС без использования специальных методик лежит в пределах 20% [13]. Все данные по относительным концентрациям элементов, приведенные в настоящей работе, имеют погрешность не хуже указанной.

Используя условие (1), в полосе $O1s$ -электронов можно выявить пик кислорода, связанный с углеродом. При этом разность $E_{св}$ этого пика и $E_{св}$ пика углерода, связанного с кислородом, для первых шести образцов ОГ составляет 245.6 ± 0.1 эВ, а для остальных 246.0 ± 0.1 эВ. Можно предположить, что в первых шести образцах кислород связан с атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации на границах базальных плоскостей матрицы. Поверхностные слои остальных образцов ОГ содержат большое количество кислородсодержащих фрагментов, связанных с атомами углерода в состоянии sp^3 -гибридизации искаженных слоев матрицы и, видимо, алифатических фрагментов.

Рентгеноэлектронные спектры углерода образцов ряда ФОГ представлены на рис. 1. Энергии наиболее значимых для анализа пиков $C1s$ -электронов, определенные по результатам компьютерного моделирования спектров, приведены в табл. 1. Примеры моделирования полос $C1s$ -электронов ФОГ представлены на рис. 4.

Отметим, что аппроксимация спектров, подобных спектрам $C1s$ -электронов ФОГ в общем случае неоднозначна. Поэтому начальные условия моделирования, к которым относятся количество линий в спектрах, их положения и приближенные значения интенсивностей, были дополнены ограничениями на результат аппроксимации. Граничные условия, использовавшиеся нами в рамках изложенного подхода, выбирали из следующих соображений:

1) образцы ФОГ генеалогически связаны как между собой, так и с исходным рядом ОГ;

2) изменения, наблюдаемые в спектрах $C1s$ -электронов, должны коррелировать с изменениями в спектрах других элементов ФОГ;

3) обработка экспериментальных данных с использованием конечного числа граничных условий должна выявить другие корреляции, свидетельствующие, что данные образцы принадлежат к ряду ФОГ, полученных указанным способом синтеза;

4) выводы, сделанные по результатам рентгеноэлектронных исследований, должны не противоречить данным других методов, использовавшихся при изучении этого ряда соединений.

Линия в области спектра $C1s$ -электронов, отмеченная на рис. 4 звездочкой, отнесена к углероду поверхностных загрязнений. Ее интенсивность не чувствительна к углу наклона образца относительно падающего излучения. Это можно объяснить развитостью поверхности вещества. Однако при напылении на образец слоя золота сигнал от дополнительных загрязнений, оседающих на поверхности напыленного металла, регистрируется именно в этой области спектра (рис. 5), что позволяет отнести этот пик к сигналу поверхностных загрязнений.

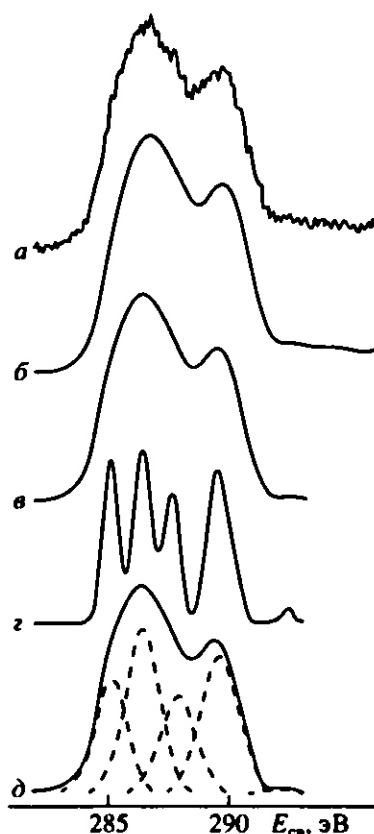


Рис. 2. Пример последовательной обработки рентгеноэлектронного спектра $C1s$ -электронов образца ФОГ 8 "донной" фазы: а – реальный спектр; б – сглаженный спектр; в – спектр после вычитания фона неупругого рассеяния и спутанной структуры, обусловленной немонаохроматичностью источника рентгеновского излучения; г – спектр после фильтрации аппаратного уширения; д – аппроксимация спектра линиями гауссовой формы.

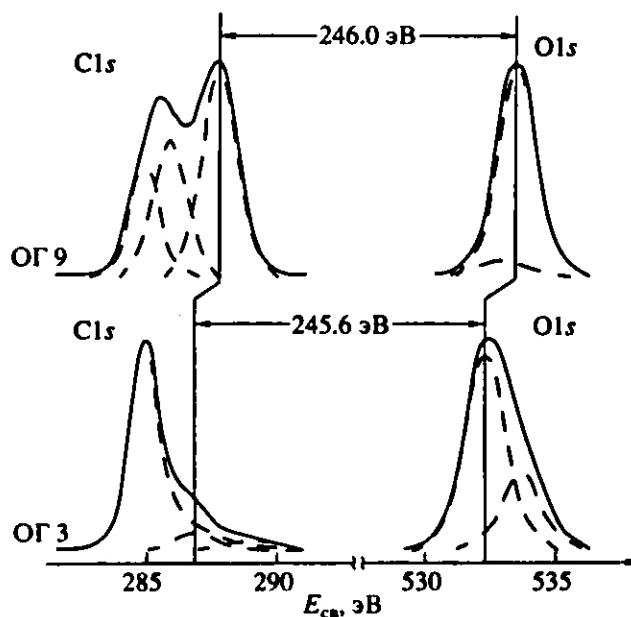


Рис. 3. Типичные рентгеноэлектронные спектры $C1s$ - и $O1s$ -электронов ОГ и их аппроксимация.

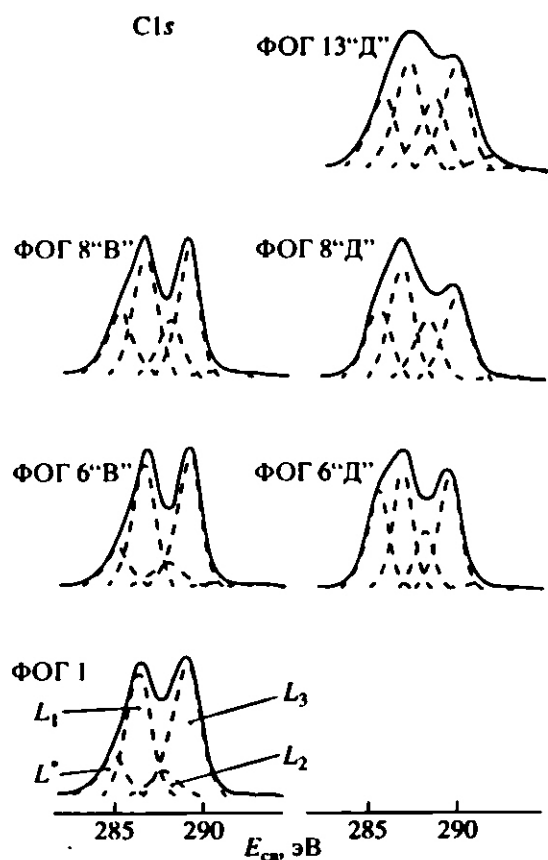


Рис. 4. Примеры моделирования рентгеноэлектронных спектров C1s-электронов "верхней" и "донной" фаз ФОГ.

В ряде фторуглеродных соединений $E_{св}$ 1s-электронов углерода, не связанного со фтором, лежит в интервале 286.0–286.6 эВ [14, 15]. В случае отнесения линии L_1 к углероду связей C–O или C–F условие (1) не выполняется. Опираясь на

этот факт, а также исходя из $E_{св}$ пика L_1 , мы полагаем, что последний в ФОГ относится к углероду, не связанному с кислородом и фтором. Пик L_2 (рис. 4) относится к углероду, вступившему в ковалентную связь с кислородсодержащими фрагментами. Отметим, что $E_{св}$ пика L_2 близка к $E_{св}$ аналогичной линии C1s-электронов в образцах ФОГ с $N > 6$.

Отношения интегральных интенсивностей пика L_2 спектра C1s-электронов к пику O1s-электронов, отстоящему от L_2 по шкале энергий на 246.0 эВ (L_2/O), приведены в табл. 2 и удовлетворяют условию (1), что использовали в качестве ограничения, накладываемого на результат компьютерного моделирования спектров C1s-электронов ФОГ. Полная ширина на полувысоте линии L_2 , как и других компонент спектра C1s, является переменной величиной и отражает разную величину индуктивного эффекта от других групп и атомов. Отсутствие корреляции с номером соединения, видимо, связано с условиями фторирования и последующего гидролиза образцов. Кроме того, в ряде случаев, пик L_2 является суперпозицией нескольких линий. Пик O1s-электронов этих образцов имеет сложную форму, по всей видимости, не только вследствие поверхностных примесей. В этих образцах возможно присутствуют кислородные и пероксидные мостики. В табл. 2 приведены также отношения интегральных интенсивностей L_1 и L_2 (L_1/L_2). Для образцов фазы "Д" ФОГ L_1/L_2 проявляет сравнительное постоянство, что свидетельствует о схожести устройства приповерхностных слоев этих соединений.

Линия L_3 (рис. 4) наблюдается в соединениях, проваимодействовавших с $B\Gamma F_3$. Следовательно, вполне обоснованно можно отнести этот пик к углероду, связанному с фтором. Однако предположение, что пик L_3 относится к связи $\text{C}-\text{F}$, а

Таблица 1. Значения энергий связи ($E_{св}$) наиболее значимых компонент рентгеноэлектронных спектров C1s-электронов ФОГ, определенные по результатам компьютерной обработки для "верхней" ("В") и "донной" ("Д") фаз образцов

№ образца	$E_{св}L_1$ (эВ)		$E_{св}L_2$ (эВ)		$E_{св}L_3$ (эВ)	
	"В"	"Д"	"В"	"Д"	"В"	"Д"
1	286.6		287.9		289.1	
6	286.5	286.4	287.9	287.7	289.0	289.2
7	286.7	286.4	287.8	287.7	289.4	289.3
8	286.5	286.4	287.6	288.0	289.1	289.5
9	286.6	286.6	287.6	288.2	289.2	289.3
10	286.6	286.3	287.7	287.7	289.6	289.3
11		286.5		287.8		289.2
13		286.3		287.8		289.2

Примечание. L_1 , L_2 и L_3 – линии 1s-электронов углерода, не образующего химической связи, связанного с кислородом и "связанного" с фтором, соответственно.

два небольших пика $C1s$ -электронов, отстоящих от L_3 на ≈ 2 и ≈ 4 эВ, относятся к углероду, связанному с двумя и тремя атомами фтора, не удовлетворяет условию (1), модифицированному в параметр структуры (skeleton parameter) [11]. При этом пики спектра $C1s$ -электронов, отнесенные к группам $>CF_2$ и $-CF_3$, не являются регулярными для исследованного ряда соединений и в случае их присутствия имеют суммарную интегральную интенсивность, составляющую 5–15% интенсивности L_3 .

Энергия связи максимума полосы $Vg3d$ -электронов исследованных соединений ФОГ находится в интервале 71.1 ± 0.1 – 71.4 ± 0.1 эВ, позволяя предположить, что Vg в них является донором электронов. Источником сигнала брома, по условиям синтеза, могут являться молекулы VgF_3 . Следовательно, фторид брома вносит вклад в суммарный сигнал $F1s$ -электронов ФОГ, и это необходимо учитывать при анализе интенсивности линии $F1s$ и оценке количества фтора, связанного с углеродом. По этой причине при вычислении отношения интегральных интенсивностей линии L_3 $C1s$ спектра и линии $F1s$ (L_3/F), из общей интегральной интенсивности линии $F1s$ вычтены вклады от VgF_3 и атомов фтора от групп $>CF_2$, которым отвечает наиболее часто проявляющийся пик $C1s$ с $E_{св} = 292.0 \pm 0.4$ эВ.

Из табл. 2 видно, что рассчитанные значения L_3/F наиболее хорошо воспроизводятся для "верхней" фазы исследованных соединений ФОГ. Интенсивность пика загрязнений возрастает с уменьшением содержания фтора в приповерхно-

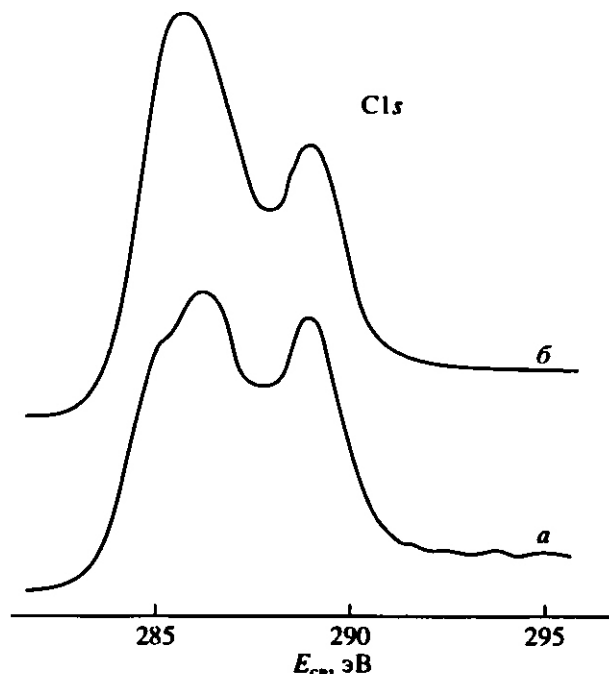


Рис. 5. Рентгеноэлектронные спектры $C1s$ -электронов образца 6 "донной" фазы ФОГ до (а) и после (б) напыления слоя золота на его поверхность.

стных слоях ФОГ, что не противоречит представлениям о слабой олеофильности фторированных систем.

В [16] приводятся рентгеноэлектронные спектры *o*-броманила, из которых следует, что $E_{св}3d$ -электронов брома, связанного с углеродом,

Таблица 2. Отношения интегральных интенсивностей пиков рентгеноэлектронных спектров $C1s$ -электронов ФОГ между собой и интегральных интенсивностей этих пиков и интегральных интенсивностей $O1s$ - и $F1s$ -электронов для "верхних" ("В") и "донных" ("Д") фаз образцов

№ образца	L_1/L_2^1		L_2/O^2		L_3/F^3		L_3/F^*4		L_1/L_3^5	
	"В"	"Д"	"В"	"Д"	"В"	"Д"	"В"	"Д"	"В"	"Д"
1	7.1		1.8		1.9		1.4		0.9	
6	3.8	1.9	0.9	0.9	2.2	7.0	1.5	2.2	0.9	0.9
7	3.1	2.0	1.0	0.8	2.1	3.5	1.4	1.7	1.1	1.0
8	2.2	2.1	1.3	1.1	2.0	4.1	1.4	1.9	0.8	1.3
9	4.1	2.0	1.0	0.8	1.8	2.2	1.5	1.7	0.8	0.8
10	4.8	1.8	1.1	1.0	2.9	3.8	1.9	2.0	1.0	1.1
11		1.2		1.3		2.8		1.8		1.0
13		1.7		0.8		8.2		3.4		1.4

¹ L_1/L_2 – отношение интегральной интенсивности пика углерода, не связанного с кислородом (L_1), и пика углерода, образующего химическую связь с кислородом (L_2);

² L_2/O – отношение интегральных интенсивностей пиков углерода (L_2) и кислорода (O), образующих между собой химическую связь;

³ L_3/F – отношение интегральных интенсивностей пиков углерода (L_3) и "связанного" с ним фтора (F);

⁴ L_3/F^* – отношение интегральных интенсивностей пиков углерода (L_3) и "связанного" с ним фтора (F^*). Интенсивность фтора не корректировали на VgF_3 .

⁵ L_1/L_3 – отношение интегральных интенсивностей пиков L_1 и L_3 .

Таблица 3. РЭС данные для отношения углерода и кислорода (C/O) и углерода и фтора (C/F) в образцах ОГ и для "верхних" ("В") и "донных" ("Д") фаз ФОГ

№ образца	C/O* ОГ	C/O* ФОГ		C/F* ФОГ		C/O ОГ	C/O ФОГ		C/F ФОГ	
		"В"	"Д"	"В"	"Д"		"В"	"Д"	"В"	"Д"
1	10.2			2.1		2.0	18.0		2.7	
3	10.3					3.2				
4	10.3					2.7				
5	10.0					3.1				
6	5.2	8.4	8.3	2.1	2.2	2.5	8.8	4.8	2.9	3.8
7	4.8	7.8	8.1	2.3	2.1	2.2	7.3	3.8	3.1	4.2
8	3.4	6.4	5.7	2.6	2.6	2.2	7.3	5.3	2.8	4.8
9	2.7	4.4	4.2	2.4	3.1	2.0	10.0	6.7	2.7	2.9
10	2.3	3.6	3.6	2.1	3.3	2.8	5.0	3.3	3.8	5.0
11	1.5		1.7		4.0	1.8		4.0		3.3
13	1.5		1.7		3.6	1.8		3.6		5.5

* Данные химического анализа взяты из [6].

в этом соединении составляет 70.9 ± 0.1 эВ (данные скорректированы на наш способ калибровки). Предположив, что в исследуемых нами соединениях бром присутствует не в виде BrF_3 , мы оценили отношение L_3/F , корректируя интегральную интенсивность $\text{F}1s$ -электронов только на вклад от групп $>\text{CF}_2$ (табл. 2). Из табл. 2 видно, что и в этом случае условие (1) не выполняется.

Оценки влияния на результаты измерений разной величины ослабления потока $\text{C}1s$ - и $\text{F}1s$ -электронов в слое поверхностных загрязнений показали, что слой металла, а также углеводородные загрязнения, дополнительно адсорбированные на нем, приводят к уменьшению интегральной интенсивности полезного сигнала в ≈ 1.5 раза. При этом величина L_3/F воспроизводится с точностью до 10%. Последний результат хорошо согласуется с правилом, в соответствии с которым при кинетической энергии фотоэлектронов i -го уровня $E'_{\text{кин}} > 400$ эВ в выражении, описывающем интегральную интенсивность соответствующей линии [13], можно пренебречь членом $\exp(-d/\lambda_i)$, где d – толщина слоя углеводородных и иных загрязнений, λ_i – средняя длина свободного пробега фотоэлектронов i -го уровня рассматриваемого элемента в слое загрязнений [17].

Энергия связи $\text{F}1s$ -электронов ФОГ (687.6 ± 0.5 эВ) меньше соответствующих энергий, обычно наблюдаемых в ковалентных фторуглеродных материалах (наиболее часто встречающиеся значения $E_{\text{св}}$ лежат в пределах 689.6 ± 0.5 эВ как для алифатических, так и для циклических форм [14, 15]). С учетом приведенных в табл. 2 значений L_3/F , можно заключить, что взаимодействие между фтором и атомами углерода в ФОГ, дающими сигнал L_3 , отличается от наблюдаемого

в типичных ковалентных соединениях $(\text{CF})_n$ и $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$.

Из приведенных в табл. 2 значений отношения интегральных интенсивностей пиков L_1 и L_3 (L_1/L_3) для ФОГ можно также предположить, что все вещества исследуемого ряда ФОГ имеют схожий мотив устройства приповерхностных слоев чешуек тонкодисперсных образцов.

Результаты исследований ОГ хорошо согласуются с результатами рентгеноэлектронных исследований других кислородсодержащих соединений графита и соединений графита с серной кислотой [1, 12, 18], а также с результатами исследований этих соединений другими методами [6].

Следует отметить, что количественные характеристики, полученные из рентгеноэлектронных данных, относятся к поверхности и приповерхностным слоям (50–100 Å) исследуемых веществ. Так, согласно [6] окисление матрицы, сопровождающееся изменением типа гибридизации орбиталей валентных электронов углерода последней, в исследуемом ряду ОГ начинается с образца № 8. Объемное содержание фазы гидрата гидроксида уменьшается до образца ОГ 11, в котором, в пределах чувствительности метода рентгенофазового анализа фаза гидрата гидроксида не регистрируется. По данным РЭС, окисление матрицы начинается с образца ОГ 7. При этом в [18] на примере ряда ОГ, полученного на пластинках высокоориентированного пиролитического графита, было показано, что результаты исследования методом РЭС поверхности и сколов образцов не противоречат друг другу. Количественное отличие заключается в том, что на поверхности образцов, испытывавшей непосредственный контакт с раствором

окисляющих реагентов, углерода, связанного с кислородом, больше, чем внутри образцов.

Отношение общего количества углерода матрицы к общему количеству кислорода (C/O) в ряду ОГ, определенное по результатам рентгеноэлектронных исследований, меньше приведенных в [6] величин, определенных по данным химического анализа. Однако в процессе гидролиза фторированных соединений происходит более тонкое диспергирование образцов. В результате на поверхности выходят области, ранее являвшиеся внутренними для образцов исходного ряда ОГ. При этом отношение C/O, определенное по рентгеноэлектронным спектрам C1s- и O1s-электронов поверхности тонкодисперсных соединений ФОГ, приближается к данным химического анализа [6].

В [6] высказано предположение, что процесс фторирования не затрагивает связи C—O высокоокисленной матрицы, а отсутствие верхней фазы в высших фтороксидах 11 и 13 свидетельствует об однородности распределения кислородных групп в соответствующих исходных образцах ОГ. Спектры C1s-электронов поверхности ФОГ имеют схожие черты для всех образцов: соотношение L_1/L_3 устойчиво воспроизводится по всему ряду ФОГ. Кроме этого, отношение общего количества углерода матрицы к общему количеству фтора (C/F), определенное из рентгеноэлектронных спектров, меньше, чем это следует из химического анализа (табл. 3). Эти факты можно объяснить, предположив, что BgF_3 взаимодействует с углеродом определенных структурных фрагментов исходной матрицы ОГ, которые присутствуют во всех образцах ОГ и диспергирование образцов в процессе гидролиза идет по этим фрагментам, что приводит к повышенному (по сравнению с объемом вещества) содержанию фтора и фторсодержащих примесей на поверхности тонкодисперсных образцов.

Тип связей, образуемых между фтором и углеродом этих структурных фрагментов, исходя из величин $E_{C_{1s}}$ и F_{1s} , можно отнести к так называемому полуионному типу связи, как, например, в $C_{5,6}F$ [19], в котором сохраняется sp^2 -гибридизация валентных орбиталей углерода матрицы. Причина существования таких фрагментов в ФОГ может быть связана с тем, что при использованном способе синтеза ОГ фаза гидрата гидроксида графита также сохраняется даже в образцах с максимальной степенью окисления. В этом случае указанную фазу можно рассматривать как остаточную примесную фазу, присутствие которой выявляется только при фторировании и последующем гидролизе вещества. Однако не исключено, что области матрицы с sp^2 -гибридизованными атомами углерода являются характерными для оксида графита [2].

Таким образом, методом рентгеноэлектронной спектроскопии обнаружено, что значение $E_{C_{1s}}$ F1s-электронов в ФОГ находится между величиной $E_{C_{1s}}$ F1s в типичном ионном соединении LiF и ковалентных соединениях типа $(CF)_n$ и $(C_2F_4)_n$. По-видимому, в исследованных веществах даже с большим содержанием окислителя сохраняются фрагменты с неискаженной структурой графита как на этапе окисления кислородом, так и последующего фторирования образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зиятдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 7. С. 1658.
2. Савоськин М.В., Шапранов В.В. // Тез. докл. 3-ей конф. молодых ученых-химиков. Донецк, 1991. С. 139.
3. Lagow R.J., Badachhare R.B., Wood J.L., Margave J.L. // J. Chem. Soc. Dalton. 1974. P. 1268.
4. Назаров А.С., Лисица В.В., Яковлев И.И., Фадеева В.П. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 11. С. 2726.
5. Nakajima T., Mabuchi A., Nagiwaga R. // Carbon. 1988. P. 357.
6. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеев Л.А., Николенко Ю.М. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 3. С. 483.
7. Scofield J.H. // J. Electron Spectrosc. 1976. V. 8. P. 129.
8. Юдин Д.В., Горчаков В.В. // Журн. прикладной спектроскопии. 1988. Т. 49. № 4. С. 642.
9. Юдин Д.В., Зеленский Ю.В. // Журн. прикладной спектроскопии. 1990. Т. 52. № 3. С. 445.
10. Зеленский Ю.В., Юдин Д.В. // Журн. прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 40.
11. Nakajima Y., Soeda F., Ishitani A. // Carbon. 1990. V. 28. P. 21.
12. Salaneck W.R., Brucher C.F., Fischer J.E., Metrol A. // Phys. Rev. 1981. B24. № 9. P. 5037.
13. Неведов В.И., Черепин В.Т. // Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
14. Неведов В.И. // Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
15. Watanabe N., Nakajima T., Touhara H. // Graphite Fluorides, Elsevier. Amsterdam, 1988.
16. Tan K.L., Tan B.T.G., Kang E.T., Neoh K.G. // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. P. 805.
17. Szajman J. et al. // J. Electron Spectrosc. 1981. V. 23. № 1. P. 97.
18. Зиятдинов А.М., Мищенко Н.М., Уминский А.А., Зеленский Ю.В., Николенко Ю.М., Куликов А.П. // Физика и химия рыхлых и слоистых кристаллических структур. Харьков, 1988. С. 46.
19. Touhara H., Goto V., Watanabe N. // Synth. Met. 1988. V. 23. P. 461.