

УДК 541.16:546.26

Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА

(Институт химии Дальневосточного отделения РАН)
e-mail: saenko@ich.dvo.ru

Представлены данные исследований состава, строения и магнитных свойств углеродных структур, полученных каталитическим пиролизом метана. Показано, что они представляют собой ферромагнитные наноконпозиты на основе многослойных углеродных нанотрубок и включенных в них магнитных наночастиц. Предложено объяснение выявленного различия электронного строения углеродных нанотрубок и графита вблизи уровня Ферми. Показано, что причиной увеличения концентрации локализованных спинов во фторированных нанотрубках является образование фтором ковалентных связей с атомами углерода, расположенными вдали от их открытых концов.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, магнитные наноконпозиты, электронное строение, химическая реакция, ковалентная связь, локализованные магнитные моменты

Углеродные нанотрубки образуют обширное семейство одной из аллотропных форм углерода [1,2]. Упрощенно их можно представить в виде одной или нескольких свернутых в трубку сотовидных углеродных сеток. Диаметр нанотрубок варьируется от одного до нескольких десятков нанометров, а их длина может достигать нескольких сантиметров [1]. Существующие в настоящее время методы синтеза позволяют получать многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) различных конфигураций и форм как в продольном, так и в поперечном их сечении [2]. Разнообразные физико-химические свойства МУНТ представляют значительный интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки [1,2]. Одним из перспективных способов получения углеродных нанотрубок для их массового производства является термическое разложение различных углеводородов в присутствии катализаторов [2]. Целью данной работы является исследование строения и свойств углеродных нанотрубок, полученных каталитическим пиролизом метана в присутствии никель- и железосодержащих катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок углеродных наночастиц был получен пиролизом метана в присутствии смешанных никель- и железосодержащих катализаторов

под руководством профессора Ракова Э.Г. (г. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева). Очистка полученного порошка от следов катализатора проводилась путем его выдержки в течение ≈ 10 сут в концентрированной серной кислоте и последующей промывки в дистиллированной воде. Фторирование очищенного порошка осуществлялось в герметичном никелевом реакторе с помощью BfF_3 , образующегося при термическом разложении натрия тетрафторбромата. Используемые в работе пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) марки УПВ-1-ТМО были получены в НИИГрафит (г. Москва) методом термомеханической обработки пирографита при температуре свыше 3000°C и содержали не менее 99,999% углерода.

Микроскопические изображения продукта синтеза были получены на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) марки JEM-100С (Япония, фирма «JEOL») в Институте катализа СО РАН и на приборе марки Libra-120 (Германия, фирма «Carl Zeiss») в Институте биологии моря ДВО РАН. Съёмки проводились при ускоряющем напряжении до 100 кВ и разрешении до 0,3 нм.

Удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость образцов были измерены в Международном томографическом центре

СО РАН на сверхпроводящем квантовом интерференционном приборе марки MPMS-5S (США, фирма «Quantum Design») в интервале от 2 до 300 К и изменении внешнего магнитного поля от 0 до 0,1 Тл. Охлаждение образцов от 300 до 2 К производилось при нулевом значении магнитного поля.

Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) объектов исследований были записаны в Институте химии ДВО РАН на стандартном спектрометре X-диапазона EMX-6/1 (Германия, фирма «Bruker»). Интенсивности и значения g -факторов сигналов ЭМР калибровались по соответствующим параметрам сигнала ЭМР наноразмерных частиц металлического лития в кристалле LiF. Ширина указанного эталонного сигнала ЭМР $\approx 0,027$ мТл, а его g -фактор равен $2,002293 \pm \pm 0,000003$. Исследования температурных изменений спектров ЭМР были выполнены в диапазоне температур от 100 до 300 К.

Исследование электронного строения образцов проводилось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе марки ЭС-2401 (Россия, п. Черноголовка, ФГУП ЭЗАН) с использованием немонахроматизированного АК $_{\alpha}$ -излучения. При РФЭС-измерениях вакуум в энергоанализаторе спектрометра поддерживался на уровне $\approx 6 \cdot 10^{-8}$ торр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ПЭМ ВР исходный нанодispersный углеродный порошок состоит преимущественно из МУНТ червеобразной формы с длиной до 2,5 мкм и диаметром от 7 до 70 нм. На микроскопических изображениях нанотрубок видны также темные пятна с размерами менее 50 нм, которые, по-видимому, являются прилипшими к ним частицами катализатора. Они полностью исчезают при длительной выдержке нанотрубок в концентрированной серной кислоте (рис. 1). Одновременно с исчезновением этих пятен нанотрубки утончаются, а диаметры их цилиндрических полостей увеличиваются.

Зависимость удельной намагниченности как исходного, так и очищенного порошка МУНТ при 2 и 300 К от значения внешнего магнитного поля имеет характерный для ферромагнетиков вид (рис. 2, вставка) [3]. Согласно литературным данным [4], в температурном интервале, включающем наш интервал измерений, магнитная восприимчивость ферромагнетика пропорциональна абсолютной температуре. Магнитную восприимчивость самих углеродных нанотрубок (рис. 2) можно рассматривать как сумму парамагнитной восприимчивости Кюри $\chi_c = C/T$ (C – постоянная Кюри) и диамагнитной восприимчивости в прибли-

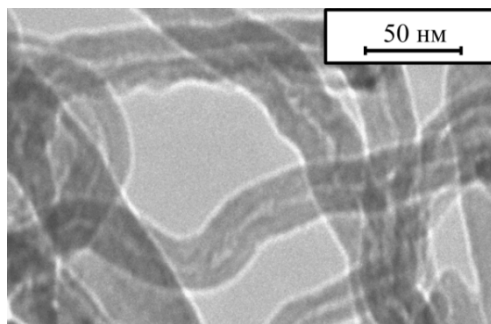


Рис. 1. Изображение МУНТ после их нахождения ≈ 10 суток в концентрированной серной кислоте, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Fig. 1. The high resolution transmission electron microscopy image of MWCNT after ≈ 10 days in the strong sulfuric acid

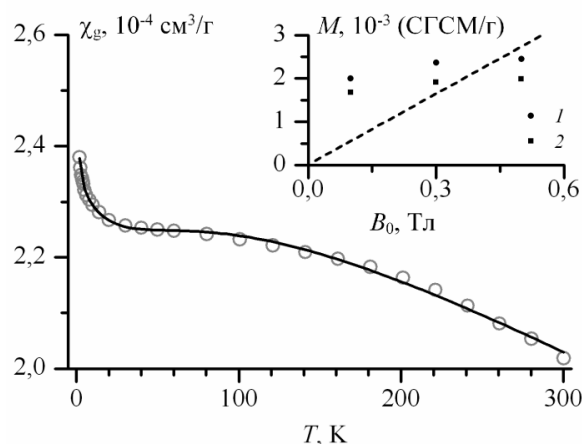


Рис. 2. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости χ_g неочищенного порошка МУНТ. Точки и сплошная линия отвечают экспериментальным значениям и кривой аппроксимации, соответственно. На врезке приведена зависимость удельной намагниченности M исходного порошка МУНТ от значения магнитного поля B_0 при 2 К (1) и 300 К (2). Пунктирная линия – качественный вид зависимости $|M|$ от значения магнитного поля B_0 для диамагнетиков и парамагнетиков [3]

Fig. 2. The temperature dependence of the specific magnetic susceptibility χ_g of initial MWCNT powder. Circles and solid line correspond to the experimental values and approximation curve, respectively. In the inset the dependences of the specific magnetization M of initial MWCNT powder on the magnetic field B_0 at 2 K (1) and 300 K (2) are shown. The dashed curve represents the qualitative form of dependence of $|M|$ on the magnetic field B_0 for diamagnetic and paramagnetic materials [3]

жении квазидвумерного графита (с двумерным зонным параметром $\gamma_0 = 3$ эВ [5]). В рамках указанных представлений наилучшая аппроксимация экспериментальных данных (рис. 2) была достигнута со следующим набором варьируемых параметров: $C = 1,4 \cdot 10^{-5}$ К см 3 /г, $\delta = 73$ К (δ – параметр, учитывающий размытие плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми) и $T_0 = 164$ К (T_0 – температура вырождения газа несобственных носителей тока). Найденному значению C отвечает один локализованный спин на ≈ 2200 атомов угле-

рода. Отношение T_0/δ характеризует усредненную эффективность рассеяния носителей тока дефектами и, согласно [6], его большое значение в изученных нанотрубках ($\approx 2,3$) свидетельствует о присутствии в них значительного числа линейных структурных дефектов. Согласно [7], найденному значению T_0 отвечает концентрация двумерных несобственных носителей тока $\approx 1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

РФЭС-спектры валентных электронов порошка МУНТ и пластинок ВОПГ при $E_{\text{св}} > 3$ эВ качественно схожие (рис.3). При $E_{\text{св}} \approx 1,3$ эВ в спектре порошка МУНТ наблюдается отчетливый максимум, отсутствующий в спектре графита (рис.3). В [8] было экспериментально установлено, что плотность электронных состояний вблизи краев свернутых сотовидных углеродных сеток (концов нанотрубок) заметно больше, чем вдали от них. С другой стороны, хорошо известно [9], что вблизи зигзагообразных краев графена реализуется специфическая краевая π -электронная зона с острым максимумом плотности состояний вблизи уровня Ферми. Очевидно, края свернутых углеродных сеток (концы нанотрубок) также могут иметь зигзагообразные участки. Кроме того, как было отмечено выше, в изученных МУНТ присутствуют линейные дефекты, у которых тоже могут быть зигзагообразные участки. С учетом всех вышеприведенных данных, рассматриваемый максимум плотности электронных состояний в валентной полосе спектра РФЭС (рис. 3) можно отнести к фотоэлектронам, испускаемым из областей около зигзагообразных участков концов МУНТ и краев структурных линейных дефектов.

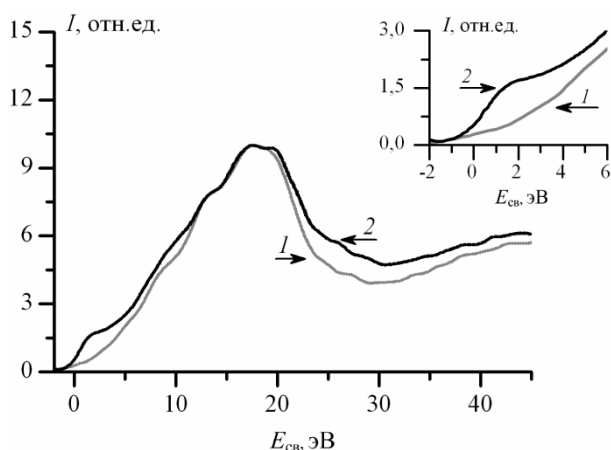


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных электронов пластины ВОПГ (1) и порошка МУНТ (2)
Fig. 3. The X-ray photoelectron spectra of the valence electrons for HOPG plate (1) and MWCNT powder (2)

Спектр ЭМР как исходного, так и очищенного порошка МУНТ содержит асимметричную линию с шириной $\approx 1,38$ мТл и g -фактором $\approx 2,24$ и наложенную на нее, примерно по центру, слабо-

выраженную компоненту с шириной $\approx 0,32$ мТл (рис. 4, спектр 1). Ширины обеих линий не зависят от степени вакуумирования образца. При понижении температуры форма спектра ЭМР сохраняется. В порошке МУНТ, очищенном от прилипших к поверхностям нанотрубок частиц катализатора, вид спектра ЭМР сохраняется, однако в нем линии спектра в ≈ 12 раз менее интенсивные, чем в неочищенных образцах.

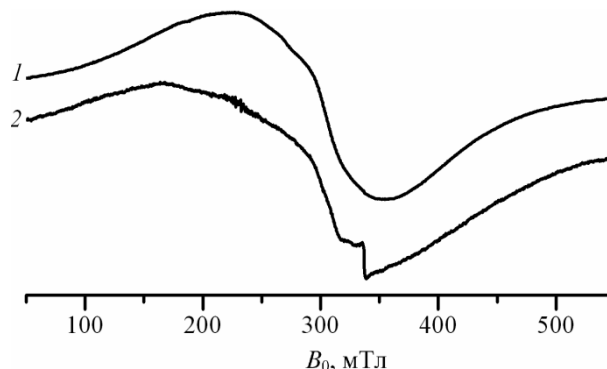


Рис. 4. Спектры электронного магнитного резонанса порошка МУНТ до (1) и после (2) его обработки фтором. X-диапазон; $T = 300$ К

Fig. 4. The electron magnetic resonance spectra for MWCNT powder before (1) and after (2) fluorination. X-band; $T = 300$ K

По значению g -фактора широкий резонанс в спектре ЭМР порошка МУНТ можно отнести к ионам двухвалентного никеля в высокосимметричном кристаллическом поле [10]. В этом случае большую ширину рассматриваемого сигнала следует отнести к его неоднородному уширению, обусловленному большой чувствительностью величины расщепления некрамеровских спиновых подуровней Ni^{2+} к локальным искажениям решетки. Однако, при таком понимании природы спектра, остается неясным происхождение слабовыраженной узкой компоненты спектра. Поэтому, более правдоподобным выглядит объяснение рассматриваемого спектра ЭМР порошка МУНТ, включая как его широкую, так и узкую компоненты, как целостного спектра Fe^{3+} -содержащих ферромагнитных наночастиц катализатора. Действительно, например, спектр ЭМР ферромагнитных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет вид, качественно схожий с обсуждаемым спектром порошка МУНТ: он также состоит из широкой и узкой компонент с g -факторами ≈ 2 [11]. По мнению авторов указанного исследования [11], широкая компонента спектра порождена суммой вкладов резонансных переходов между спиновыми подуровнями с большими значениями магнитного квантового числа, которые зависят от ориентации суммарного спина наночастицы по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Узкая компонента спектра

может быть отнесена к переходам между спиновыми подуровнями с малыми значениями магнитного квантового числа, для которых вкладом анизотропии направлений суммарных спинов в ферромагнитных наночастицах можно пренебречь [11]. Отметим, что в спектре ЭМР порошка диамантных частиц, содержащих Fe^{3+} , аналогом узкой компоненты спектра ЭМР ферромагнитных частиц является центральный сигнал, порожденный резонансными переходами между спиновыми подуровнями $|S_z=+1/2\rangle \leftrightarrow |S_z=-1/2\rangle$ [10]. То, что значение g -фактора узкого сигнала в порошке МУНТ находится вне интервала от 1,9 до 2,0 – характерных значений g -фактора Fe^{3+} в диамантных матрицах [10], можно объяснить меньшими значениями внешнего магнитного поля, требуемыми для наблюдения резонанса в ферромагнитных частицах, поскольку в них имеется внутреннее (индуцированное) магнитное поле. Совокупность вышеприведенных данных позволяет считать, что спектр ЭМР как в исходном, так и в очищенном порошке МУНТ, принадлежит железосодержащим ферромагнитным наночастицам катализатора.

В спектре ЭМР порошка МУНТ, обработанного фтором, наряду с сигналами ферромагнитного резонанса, присутствует и существенно более узкий сигнал со значением g -фактора ($\approx 2,00$), характерным для локализованных спинов (рис. 4, спектр 2). С учетом того, что насыщение свободных σ -связей на краях свернутых углеродных сеток и структурных дефектов может только уменьшить число локализованных спинов, можно сделать вывод, что атомы фтора образуют ковалентные связи также с атомами углерода, расположенными вдали от концов нанотрубок и структурных дефектов, инициируя этим появление новых локализованных спинов на p_z -орбиталях ближайших к ним атомов углерода.

ВЫВОДЫ

Согласно данным электронной микроскопии, продукт, полученный в результате каталитического пиролиза метана, представляет собой порошок МУНТ со значительным количеством частиц катализатора, прилипших к их поверхностям. Длительная обработка МУНТ в концентрированной серной кислоте позволяет очистить поверхности нанотрубок. Однако качественно схожие виды температурных зависимостей магнитной восприимчивости и спектра ЭМР порошка нанотрубок до и после его длительной выдержки в концентриро-

ванной серной кислоте указывает, что ферромагнитные частицы катализатора присутствуют и в объеме нанотрубок, вероятно в их трубчатых полостях. Т.е. при использованной методике синтеза МУНТ продукт реакции представляет собой порошок ферромагнитных наноконструктов на основе углеродных нанотрубок. В этом качестве они могут представлять интерес разработчикам элементов радиопоглощающих покрытий, магнитных сенсоров и запоминающих устройств.

Качественное отличие валентных полос спектров рентгеновских фотоэлектронов графита и МУНТ можно объяснить большой плотностью электронных состояний около зигзагообразных участков их концов и краев линейных структурных дефектов. При фторировании нанотрубок между фтором и атомами углерода, расположенными вдали от концов нанотрубок, формируются ковалентные связи, приводящие к увеличению числа локализованных спинов в углеродных слоях.

Авторы выражают благодарность проф. Ракову Э.Г. за предоставленные образцы, проф. Гончаруку В.К. за фторирование образцов, и к.х.н. с.н.с. Николенко Ю.М. за измерения РФЭС-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **De Volder M.F.L., Tawfik S.H., Baughman R.H., Hart A.J.** // Science. 2013. V. 339. N 6119. P. 535–539.
2. **Раков Э.Г.** // Успехи химии. 2000. Т. 69. Вып. 1. С. 41–59;
3. **Рakov E.G.** // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. N 1. P. 35–52.
4. **Вонсовский С.В.** // УФН. 1948. Т. XXXVI. Вып. 1. С. 30–82;
5. **Vonsovskiy S.V.** // UFN. 1948. V. XXXVI. N 1. P. 30–82 (in Russian).
6. **Вонсовский С.В.** // УФН. 1949. Т. XXXVII. Вып. 1. С. 1–64;
7. **Vonsovskiy S.V.** // UFN. 1949. V. XXXVII. N 1. P. 1–64 (in Russian).
8. **Kotosonov A.S., Kuvshinnikov S.V.** // Phys. Lett. A. 1997. V. 230. N 5/6. P. 377–380.
9. **Котосонов А.С.** // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. Вып. 7. С. 468–472;
10. **Kotosonov A.S.** // JETP Lett. 1999. V. 70. N 7. P. 476–480.
11. **Котосонов А.С.** // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. Вып. 1. С. 30–32;
12. **Kotosonov A.S.** // JETP Lett. 1986. V. 43. N 1. P. 37–40.
13. **Suzuki S., Watanabe Y., Ogino T., Heun S., Gregoratti L., Barinov A., Kaulich B., Kiskinova M., Zhu W., Bower C., Zhou O.** // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. N 035414.
14. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.J.** // Phys. Soc. Japan. 1996. V. 65. P. 1920–1923.
15. **Weil J., Bolton J.R.** Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
16. **Noginova N., Chen F., Weaver T., Giannelis E.P., Bourlinos A.B., Atsarkin V.A.** // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. N 246208.

Общероссийская общественная организация специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»