

ISSN 0869-7698

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

2
2009

ВЕСТНИК

УДК 546.26.162

А.М.ЗИАТДИНОВ, Ю.М.НИКОЛЕНКО

Изменение электронного строения нанографена и нанографита путем химической модификации их краев с целью получения новых функциональных материалов

Представлены наиболее важные результаты в области синтеза и исследований нанографенов и нанографитов с химически модифицированными краями, полученные за последние несколько лет. Обозначены перспективные направления их дальнейших исследований. Сделан вывод, что рассмотренные наноразмерные соединения являются перспективными материалами для разработки новых типов магнитов.

Ключевые слова: нанографен, нанографит, краевые π -электронные состояния, наноразмерные магниты.

Change of electronic structure of nanographene and nanographite by chemical modification of their edges for obtaining new functional materials. A.M.ZIATDINOV, Yu.M.NIKOLENKO (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The most important results of study in the field of synthesis of nanographenes and nanographites with chemically modified edges are presented in the paper. Long-range directions of their further investigation are established. A conclusion is drawn that these nanosized compounds can be considered as perspective materials for development of new types of magnets.

Key words: nanographene, nanographite, edge π -electronic states, nanomagnets.

В последние годы кластерные формы углерода (фуллерены, нанотрубки, нановолокна, нанорожки и т.д.) и их соединения находятся в фокусе экспериментальных и теоретических исследований наноразмерных частиц [2, 4, 13]. Дело в том, что указанные наноразмерные углеродные системы обладают набором необычных электронных свойств и являются перспективными материалами для различных направлений нанотехнологий. В результате обобщения накопленного экспериментального материала по наноразмерным углеродным системам стало ясно, что многие их важнейшие электронные свойства определяются топологией sp^2 -орбиталей углерода [4, 13], которая в том числе зависит от природы и характера распределения структурных дефектов, включая края наноразмерной углеродной системы. При таком подходе к интерпретации природы электронных свойств наноразмерных углеродных систем нанографен и стопка, состоящая из нескольких нанографенов (нанографит) (рис. 1), становятся полноправными членами этого семейства, а у исследователей появляется новый способ изменения свойств таких систем посредством внедрения в межслоевое пространство нанографита «гостевых» молекул и изменения хи-

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 08-03-00211-а и № 08-03-99058-р_офи) и Президиума ДВО РАН (проект № 09-1-П18-07).

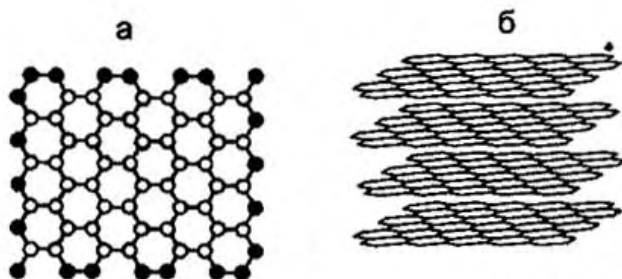


Рис. 1. Схематическое изображение нанографена (а) и нанографита (б). У нанографена краевые атомы углерода закрашены

венных данных о методах синтеза, синтезе, строении и свойствах нанографенов и нанографитов с химически модифицированными краями.

Особенности электронного строения нанографена и нанографита

В произвольном нанографене края содержат случайную комбинацию седло- и зигзагообразных участков. Расчеты показывают, что электронная структура нанографена критически зависит от формы его краев [5, 8, 9]. В нанографенах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое π -электронное состояние. Оно не присуще макроскопическому графиту и не порождено краевыми σ -связями, а обусловлено особенностями топологии сетки π -электронов зигзагообразных краевых рядов атомов. Энергетические зоны, соответствующие π -электронам зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний. Плотность заряда в краевом состоянии в основном локализована в зигзагообразных позициях. В расчетах электронного строения нанографенов с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает. Что же касается нанографена и нанографита со случайной структурой краев, то выявить теоретически характерные детали их электронного строения вблизи уровня Ферми пока не удастся ввиду сложности вычислений. Хотя несколько независимых групп экспериментаторов уже доказали возможность образования стабильного краевого π -электронного состояния в графенах и нанографенах со случайной структурой краев [6, 7, 11]. Результаты этих экспериментов хорошо согласуются и с данными наших более ранних исследований плотности состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков активированных углеродных волокон (АУВ) [1, 2].

Соединения нанографена и нанографита

Из сказанного следует, что из-за наличия наноразмерной сопряженной π -электронной системы и краевого π -электронного состояния нанографены и нанографиты можно рассматривать как новую мезоскопическую систему со специфическими свойствами, которые отличают их как от объемного графита, так и от фуллеренов и нанотрубок. Благодаря своему промежуточному положению между объемным графитом и ароматическими молекулами нанографены и нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами. Работы по синтезу соединений нанографенов и нанографитов в настоящее время образуют одну из перспективных направлений химии неорганических функциональных материалов.

В последние несколько лет наше внимание было сконцентрировано на разработке методов синтеза, синтезе и исследованиях свойств нанографенов и нанографитов с химически модифицированными краями. Это было обусловлено тем, что такие соединения, согласно расчетам [8, 12] и первым экспериментам [7], при определенном химическом состоянии

мического состояния краевых атомов углерода.

В предыдущих обзорах [1, 2] были обобщены наработанные нами данные по синтезу и изучению интеркалированных соединений нанографита с различными веществами, в том числе с теми, в отношении которых макроскопический упорядоченный графит инертен. В настоящей работе дается краткий обзор литературных и собствен-

краев могут проявлять новые свойства. Например, в нанографенах, у которых противоположные краевые атомы углерода образуют неодинаковые химические связи (рис. 2), магнитные моменты электронов на периферии могут быть упорядочены. Очевидно, важным этапом на пути к получению таких соединений является разработка методов синтеза и синтез нанографенов, у которых подавляющая часть

краевых атомов углерода образует химические связи с выбранным элементом или функциональной группой. Далее вкратце обсудим результаты наших работ в этом направлении.

Эксперименты по фторированию и хлорированию нанографитов проводились на наноразмерных частицах графита, являющихся структурными блоками АУВ. АУВ были получены из полиакрилонитрильных углеродных волокон путем их активации водяным паром и имели удельную поверхность $\approx 2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Средние значения структурных параметров нанографита в волокне были определены по рентгеновскому спектру, снятому на дифрактометре D8 (фирма «Bruker», ФРГ) в установке Гобеля с источником излучения CuK_α ($\lambda = 0,15417 \text{ нм}$), и спектру Рамана, записанному на приборе марки «Vertex-70» («Bruker», ФРГ) с длиной волны лазерного возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 1064 \text{ нм}$. Согласно результатам этих исследований, нанографиты, структурные блоки АУВ, содержат 3–4 слоя нанографена. Средние размеры нанографитов в плоскости слоев $\approx 2 \text{ нм}$, а среднее значение межслоевого расстояния $d_c \approx 0,405 \text{ нм}$, что существенно больше, чем в макроскопическом упорядоченном графите.

Фторирование АУВ проводилось в герметичном никелевом реакторе с помощью BrF_3 , образующегося при термическом разложении натрия тетрафторбромата – $\text{Na}[\text{BrF}_4]$. Контейнер с реагентами в течение длительного времени выдерживался при выбранной температуре синтеза ($T_{\text{синт}}$). При выборе $T_{\text{синт}}$ были учтены имеющиеся в литературе экспериментальные данные по фторированию углеродных материалов [10]. При синтезе ниже температуры термического разложения натрия тетрафторбромата ($\approx 150^\circ\text{C}$) контейнер с реагентами перед нагревом откачивался до $\approx 0,1 \text{ Торр}$. В этих условиях фторирующим агентом является сам $\text{Na}[\text{BrF}_4]$.

Степень фторирования нанографитов варьировалась изменениями температуры, давления фтора и времени протекания реакции. Фторированные образцы хранились в атмосфере аргона. Химические связи и приблизительное отношение концентраций элементов в конечном продукте реакции определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) по спектрам, снятым при вакууме в энергоанализаторе $\approx 6 \times 10^{-8} \text{ Торр}$. Для исключения контакта образца с атмосферной влагой при его вводе в энергоанализатор был сконструирован и изготовлен сухой бокс, который присоединялся непосредственно к системе ввода образцов. При вычислении концентраций элементов по спектрам фотоэлектронов учитывались геометрия эксперимента, функция пропускания анализатора, сечение фотоионизации и асимметрия волновых функций. Энергии связи ($E_{\text{св}}$) фотоэлектронов отсчитывались от уровня Ферми спектрометра (при этом эффект возможной зарядки образца в расчет не принимался).

Большая удельная поверхность АУВ позволяет не учитывать поверхностные эффекты, характерные для метода РФЭС. Однако при исследовании этим методом нанографитовых частиц необходимо иметь в виду «негомогенность» исследуемого вещества. Кроме консолидированных частиц нанографита, волокно включает в себя небольшую «примесную» фракцию алифатического углерода, которая также способна взаимодействовать с окислителем. Специально проведенные нами исследования масс-спектров остаточных

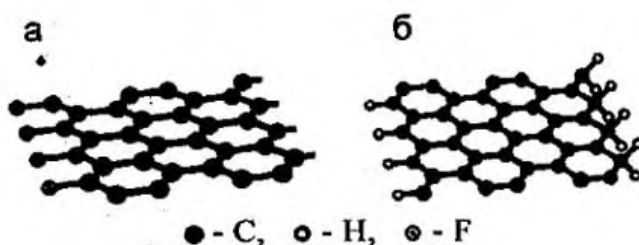


Рис. 2. Нанографены с химически модифицированными состояниями краевых атомов углерода: а – фторированные края, б – протонированные края [8]

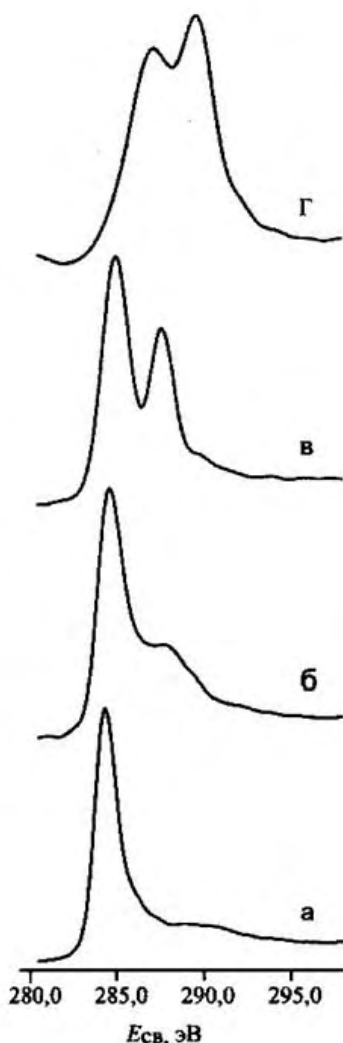


Рис. 3. Спектры С 1s-электронов исходного (а) и фторированных активированных углеродных волокон, синтезированных при 100 (б), 150 (в) и 300°C (г)

(рис. 3в). Интегральная интенсивность этой линии составляет 25–30% от общей интенсивности сигнала углерода и приблизительно коррелирует с процентным содержанием краевых атомов графита в исследуемых волокнах. Спектры образцов, фторированных при $T_{\text{синт}} > 200^\circ\text{C}$, имеют существенно иные характеристики. В них линии фотоэлектронов всех элементов смещены в сторону больших $E_{\text{св}}$. Этот факт свидетельствует о зарядке образцов в результате эмиссии фотоэлектронов, т.е. изменении их проводящих свойств. В спектре С 1s-фотоэлектронов этих образцов наблюдается интенсивная линия углерода, связанного с фтором (рис. 3г). Количество фтора, линия спектра углерода и наличие в спектре углерода линий от функциональных групп $\equiv \text{C}-\text{F}$ и $> \text{CF}_2$ позволяют предположить, что при этих температурах синтеза конечным продуктом является непроводящее соединение, близкое по строению к полидиуглеродмонофториду $(\text{C}_2\text{F})_n$ [3], которое состоит из гофрированных слоев sp^3 -гибридизованного углерода.

Спектры рентгеновской дифракции исходного АУВ (рис. 4, кривая 1) и волокон, фторированных при температурах ниже 200°C (рис. 4, кривые 2 и 3) (слабофторированные волокна), качественно схожи и содержат (002), (01) и (11) рефлексы. Положение первого (по углу 2θ) рефлекса характеризует среднее межслоевое расстояние в графитах, а его ширина определяется средней длиной когерентности в направлении, перпендикулярном

газов в высоковакуумной камере показали, что длительный прогрев исходного волокна при температуре выше 400°C и одновременная откачка его на высокий вакуум ведут к практически полному удалению из него «примесной» алифатической фракции. При нагреве волокна до $800\text{--}850^\circ\text{C}$ изменяется состав кислородсодержащих функциональных групп и снижается относительная концентрация кислорода в образце (с ≈ 10 до 3–4%). В экспериментах были использованы только волокна, прошедшие такую очистку.

Анализ химических связей и концентраций элементов в конечном продукте взаимодействия АУВ с парами натрия тетрафторбората свидетельствует о том, что в этих условиях основным фактором, определяющим степень фторирования графита, является время реакции. В этих опытах было также замечено увеличение (на 10–20%) относительного содержания кислорода в образцах, что указывает на его участие в окислении графитов. При температуре эксперимента выше температуры разложения $\text{Na}[\text{BF}_4]$ степень фторирования графитов определялась в основном температурой. В этом случае содержание кислорода в образце при фторировании не изменялось.

Спектр РФЭС 1s-фотоэлектронов углерода исходного АУВ содержит интенсивную асимметричную линию, характерную для проводящих углеродных материалов (рис. 3а). Линии малой интенсивности, наблюдаемые при более высоких $E_{\text{св}}$, относятся к углероду, связанному с разными кислородсодержащими функциональными группами. В спектрах С 1s-фотоэлектронов образцов, фторированных при $T_{\text{синт}} < 150^\circ\text{C}$, интенсивность высокоэнергетических линий больше, чем в исходном образце, что указывает на образование связей углерода с кислородом и фтором (рис. 3б). В спектрах образцов, фторированных при температуре $150\text{--}200^\circ\text{C}$, присутствует интенсивная линия 1s-фотоэлектронов углерода, связанного с фтором

к нанографенам. Положение и ширина остальных двух рефлексов коррелируют соответственно с внутрислоевыми расстояниями и размерами наночастиц графита в плоскости слоев. В образцах, фторированных при температурах ниже 150°C (рис. 4, кривая 2), строение нанографитов не претерпевает существенных изменений. В образцах, фторированных при температуре $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ (рис. 4, кривая 3), нанографены также присутствуют, однако среднее расстояние и разброс расстояний между ними значительно больше, чем в исходном образце. В спектрах волокон, фторированных при температурах выше 200°C (сильнофторированные волокна), характерные для нанографита рефлексы отсутствуют (рис. 4, кривая 4).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исходного и слабофторированных АУВ при комнатной температуре содержат одиночный сигнал спинового резонанса на электронах проводимости (рис. 5). Ширина сигнала, составляющая в исходном очищенном образце при комнатной температуре ≈ 6 мТл, уменьшается при фторировании до $\approx 1,8$ мТл. При этом значение его g -фактора увеличивается с $2,0026 \pm 0,0002$ до $2,0032 \pm 0,0002$. Интегральная интенсивность сигнала спинового резонанса на электронах проводимости, которая пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми, при фторировании несколько уменьшается.

Магнитная восприимчивость исходного и слабофторированных волокон представляет собой комбинации восприимчивости типа Ландау и Кюри. Из данных температурных измерений статической магнитной восприимчивости следует, что концентрация локализованных спинов в исходном волокне равна одному спину приблизительно на 2500 атомов углерода. При увеличении отношения F/C до $\approx 0,3$ концентрация локализованных спинов сначала убывает на $\approx 60\%$, затем при стремлении F/C к $\approx 0,7$ возрастает в несколько раз, а при дальнейшем увеличении этого отношения снова несколько убывает (на $\approx 20\%$ от максимального значения).

Анализ экспериментальных данных показывает, что при фторировании АУВ атомы фтора в первую очередь образуют связи типа CF_2 и CF с краевыми атомами углерода нанографитовых доменов. Поскольку краевое π -электронное состояние пространственно локализовано вблизи периферийных участков, можно считать, что именно это является причиной изменений плотности состояний носителей тока краевой π -электронной зоны на уровне Ферми, а также значения g -фактора и спин-релаксационных характеристик носителей тока при слабом фторировании волокон. Наблюдаемое при этом уменьшение

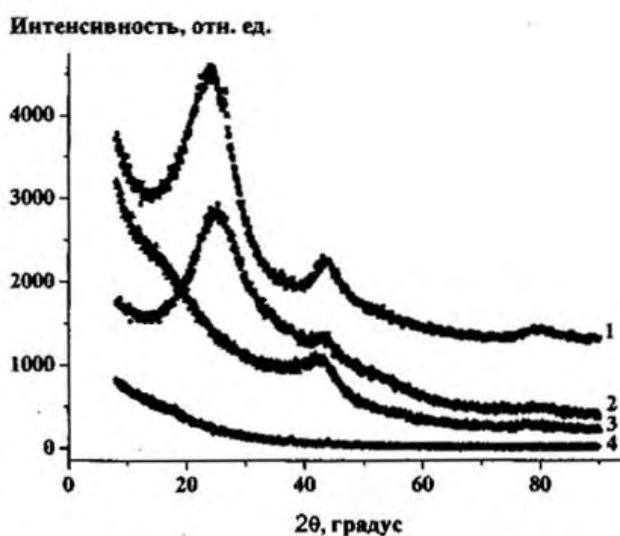


Рис. 4. Рефлексы рентгеновской дифракции исходного (1) и фторированных активированных углеродных волокон, синтезированных при 100 (2), 150 (3) и 300°C (4)

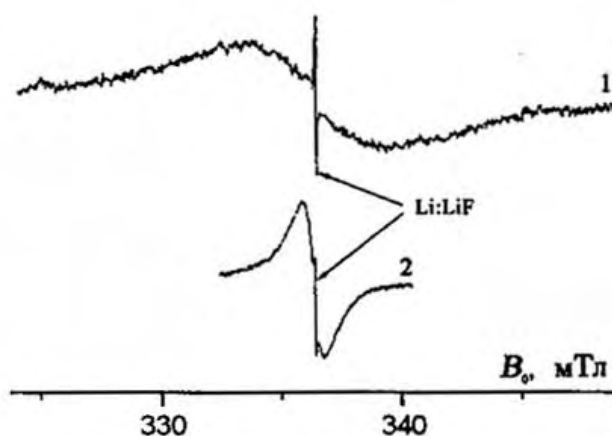


Рис. 5. Сигнал ЭПР исходного (1) и фторированного (2) активированных углеродных волокон при комнатной температуре (узкий сигнал с $g = 2,002290 \pm 0,000004$ принадлежит электронам проводимости наночастиц лития в эталонном образце $\text{Li} : \text{LiF}$)

концентрации локализованных спинов можно объяснить образованием связей между фтором и некоторой частью свободных связей краевых атомов углерода.

При значениях отношения F/C выше 0,3 фтор начинает образовывать связи и с внутренними атомами углерода нанографитовых доменов. В результате этого часть графитовых связей типа sp^2 преобразуется в связи типа sp^3 . Видимо, одновременно около углерода, «атакованного» фтором, из-за искажений графитовой сетки образуются новые свободные связи и локализованные на них спиновые состояния, что и является причиной увеличения концентрации локализованных спинов при сильном фторировании.

Таким образом, при определенных условиях синтеза фтор образует химические связи с краевыми атомами углерода нанографита еще до начала образования связей типа sp^3 с атомами углерода, находящимися в его внутренних областях (ведущих к гофрировке углеродной сетки). Образование химических связей с краевыми атомами углерода нанографита инициирует изменения электронного строения нанографита вблизи уровня Ферми, значения g -фактора и спин-релаксационных характеристик носителей тока краевой π -электронной зоны.

В опытах по хлорированию АУВ процедура предварительной подготовки образцов была идентична той, которая использовалась при подготовке образцов для фторирования. Газообразный хлор вводился в колено реактора с образцом дозированно. По прошествии ≈ 2 ч после напуска хлора в колено реактора с волокном образец извлекался из него в сухом боксе и размещался в пробирке с аргоном, где и хранился до начала измерений.

В хлорированных образцах в спектре C 1s-фотоэлектронов присутствует дополнительный сигнал, смещенный по шкале $E_{св}$ относительно основного пика на $\approx 1,7$ эВ (рис. 6). Максимум спектра рентгеновских 2р-фотоэлектронов хлора в АУВ характеризуется $E_{св} = 199,8 \pm 0,1$ эВ, которая близка к энергии связи соответствующих электронов хлора, связанного ковалентной связью с углеродом в ряде органических соединений [14]. Оба эти факта вместе (присутствие в спектре C 1s-фотоэлектронов АУВ, обработанных хлором, дополнительной линии и значение энергии связи основных фотоэлектронов хлора) свидетельствуют о том,

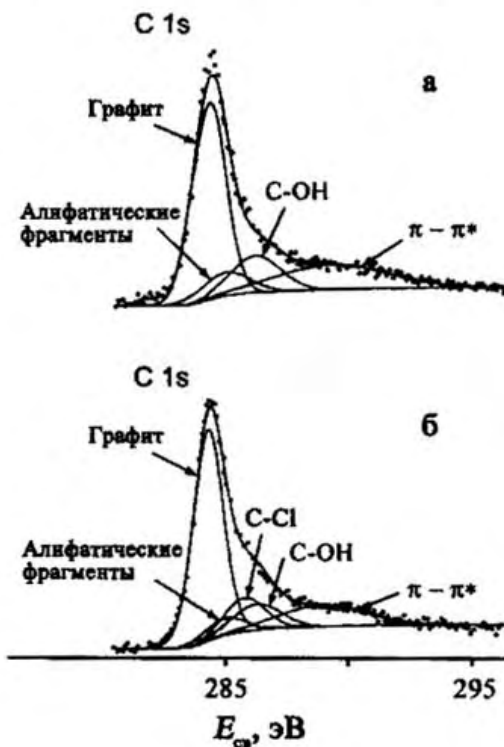


Рис. 6. Спектр C 1s-электронов активированного углеродного волокна до (а) и после (б) хлорирования

что хлор связан с углеродом ковалентной связью. С учетом практически полного удаления алифатических фрагментов и существенного уменьшения содержания кислорода в образце после его предварительной высоковакуумной откачки при высокой температуре можно считать, что хлор образует ковалентные связи с периферийными атомами углерода наноразмерных частиц графита.

При хлорировании сигнал ЭПР волокна сужается до $\approx 0,8$ мТл (рис. 7). При этом значение его g -фактора увеличивается с $2,0026 \pm 0,0002$ до $2,0032 \pm 0,0002$, а интегральная интенсивность уменьшается на 20–30%. Концентрация локализованных спинов, определенная по данным измерения статической магнитной восприимчивости, при увеличении содержания хлора в образце монотонно убывает на $\approx 80\%$, что можно объяснить образованием связей между хлором и свободными связями краевых атомов углерода.

Из всего сказанного следует, что при выбранном режиме синтеза хлор также образует

ковалентные связи с краевыми атомами углерода, однако, в отличие от фтора, ни при каких условиях синтеза не образует связи типа sp^3 с атомами углерода, принадлежащими к внутренним областям графита. То есть углеродная сетка при хлорировании не искажается. Так же, как и в опытах по фторированию графитов, образование химических связей между краевыми атомами углерода и хлором инициирует изменения электронного строения графита, значения g -фактора и спин-релаксационных характеристик носителей тока краевой π -электронной зоны.

Таким образом, нами были разработаны методы синтеза, синтезированы и изучены набором взаимодополняющих физических методов строение и свойства графенов и графитов, у которых доминирующая часть краевых атомов углерода образует ковалентные связи с выбранным галогеном. Показана возможность изменения электронного строения и магнитных свойств графита путем химической модификации его краев. Полученный результат является важным этапом на пути к синтезу графенов и графитов с различным химическим состоянием противоположных краев, перспективных для получения наноразмерных магнитов нового типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зиятдинов А.М. Наноразмерные частицы графита и их соединения // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН / отв. ред. Ю.Н.Кульчин. Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2007. С. 197-219.
2. Зиятдинов А.М. Строение и свойства графитов и их соединений // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47, № 5. С. 5-11.
3. Митькин В.Н. Новейшие электродные материалы для литиевой химической энергетики. Новосибирск: НЗХК, 2001. 162 с.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic Press, 1996. 368 p.
5. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar localized state at zigzag graphite edge // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. Vol. 65, N 7. P. 1920-1923.
6. Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z. et al. Local electronic edge states of graphene layer deposited on Ir(III) surface studied by STM/CITS // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 252, N 5. P. 1221-1227.
7. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al. Observation of zigzag and armchair edges of graphite using scanning tunneling microscopy and spectroscopy // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, N 193406. P. 1-4.
8. Maruyama M., Kusakabe K., Tsuneyuki S. et al. Magnetic properties of nanographite with modified zigzag edges // J. Phys. Chem. Solids. 2004. Vol. 65, N 2. P. 119-122.
9. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 48, N 24. P. 17954-17961.
10. Nanse G., Papirer E., Fioux P. et al. Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds // Carbon. 1997. Vol. 35, iss. 2. P. 175-194.
11. Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of graphite edges // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 241, N 1. P. 43-48.
12. Saito R., Yagi M., Kimura T. et al. Electronic structure of fluorine doped graphite nanoclusters // J. Phys. Chem. Solids. 1999. Vol. 60, N 8. P. 715-721.
13. Tanaka K., Yamabe T., Fukui K. The science and technology of carbon materials. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. 199 p.
14. Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy // Perkin-Elmer Corporation. Physical Electronics Division, USA, 1978. P. 58.

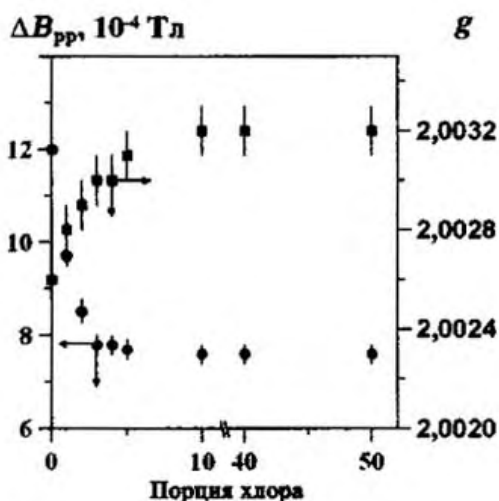


Рис. 7. Значения g -фактора и ширины (ΔB_{pp}) сигнала ЭПР активированного углеродного волокна в зависимости от числа порций хлора, запущенного в реактор