

9. Васильев Я.В., Опаловский А.А., Халдояниди К.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. Т. 2. С. 271-275; Vasil'ev Ya.V., Opalovskii A.A., Khaldoyanidi K.A. // Izv. AN SSSR. Ser. Khim. 1969. V. 2. P. 271-275 (in Russian).
10. Samuelsen E.J., Moret R., Fuzellier H. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 417-427.
11. Ziatdinov A.M. // Ferroelectrics. 1994. V. 155. P. 377-382.
12. Bak P. // Repts Progr. Phys. 1982. V. 45. P. 587-629.
13. Shaked H., Pinto H., Melamud M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 838-844.
14. Kume K., Nomura K., Hiroyama Y. // Synthetic Metals. 1985. V. 12. P. 307-312.
15. McRae E., Mareche J.F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 1627-1640.
16. Ubbelohde A.R. and Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds. Oxford: Clarendon Press. 1960. 217 p.

УДК 546.26.162

Ю.М. Николенко, А.М. Зиятдинов

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НАНОГРАФИТА ПУТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЕГО КРАЕВ

(Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток)
e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Синтезированы и изучены набором взаимодополняющих физических методов нанографиты (структурные блоки активированных углеродных волокон), у которых доминирующая часть краевых атомов углерода образует ковалентные связи с выбранным галогеном (фтор или хлор). Показана возможность изменения электронного строения и магнитных свойств нанографита путем химической модификации его краев.

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

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы кластерные формы углерода (фуллерены, нанотрубки, нановолокна, нанорожки и т.д.) и их соединения [1-3] находятся в фокусе экспериментальных и теоретических исследований углеродных материалов. Обобщение накопленного экспериментального материала по наноразмерным углеродным системам показывает, что многие их важнейшие электронные свойства определяются топологией sp^2 орбиталей углерода [2, 3], 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.

Края произвольного нанографена представлены случайной комбинацией седло- и зигзагообразных участков. В нанографенах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое π -электронное состояние [4]. Оно не присуще макроскопическому графиту и не порождено краевыми

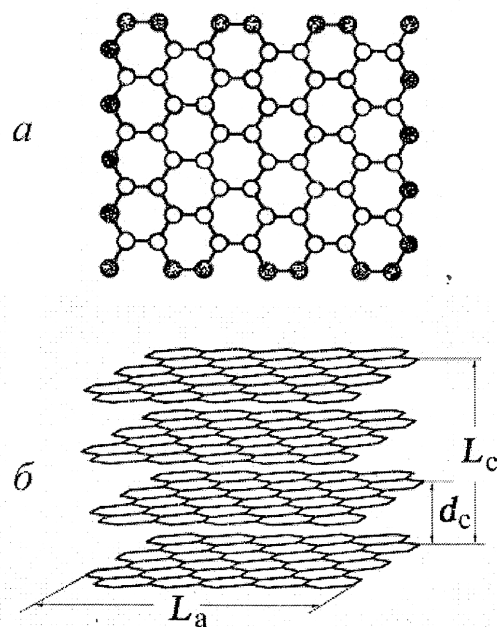


Рис. 1. Схематическое изображение нанографена (а) и нанографита (б). У нанографена краевые атомы углерода закрашены. L_a и L_c – размеры нанографита, d_c – расстояние между нанографенами

Fig. 1. The schematic image of nanographene (a) and nanographite (b). The edges carbon atoms of nanographene are black. L_a and L_c – nanographite sizes, d_c – the distance between the nanographenes

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, и вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний. В расчетах электронного строения нанографенов с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает [4]. Что же касается нанографена и наногرافита со случайной структурой краев, то выявить теоретически характерные детали их электронного строения вблизи уровня Ферми пока не удастся ввиду сложности вычислений. С другой стороны, несколько независимых групп исследователей [5-8] уже экспериментально доказали возможность образования стабильных краевых π -электронных состояний в графенах и нанографенах со случайной структурой краев.

Очевидно, что из-за наличия наноразмерной сопряженной π -электронной системы и краевого π -электронного состояния нанографены и наногرافиты 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 наногرافиты являются потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами.

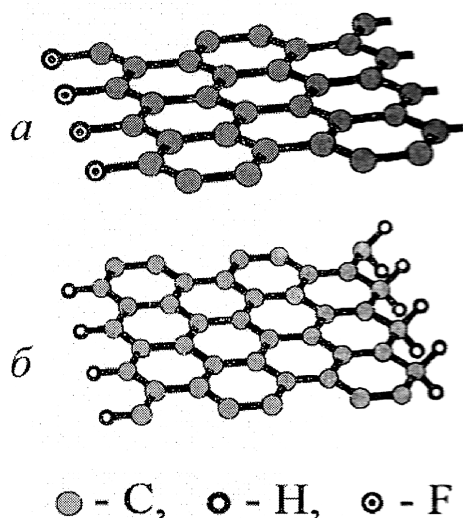


Рис. 2. Нанографены с химически модифицированными краями: *a* – фторированные края, *b* – гидrogenизированные края

Fig. 2. Nanographenes with chemically modified edges: *a* – fluorinated edges, *b* – hydrogenated edges

Согласно расчетам [9, 10] и первым экспериментам [7], нанографены при определенном

химическом состоянии краев могут проявлять новые физические свойства. В частности, 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 и нанографитов, у которых подавляющая часть краевых атомов углерода образует химические связи с выбранным элементом или функциональной группой.

В настоящей работе представлены результаты работ по синтезу и комплексному исследованию нанографитов – структурных блоков активированных углеродных волокон (АУВ), с химически модифицированными краями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Работы по фторированию и хлорированию нанографитов проводились на наноразмерных частицах графита, являющихся структурными блоками АУВ. И использованные АУВ были получены из полиакрилонитрильных (ПАН) 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» (фирма «Bruker», ФРГ) с длиной волны лазерного возбуждения $\lambda_{exc} = 1064 \text{ нм}$. Согласно результатам этих исследований нанографиты состоят из 3–4 слоев нанографена. Средние размеры нанографенов $\approx 2 \text{ нм}$, а среднее значение расстояний между ними $d_c \approx 0,405 \text{ нм}$, что существенно больше, чем в макроскопическом упорядоченном графите. Химические связи и приблизительное отношение концентраций элементов в конечном продукте реакции определялись методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) по спектрам, измеренным на электронном спектрометре ЭС-2401 (Россия) с использованием AlK_α излучения.

Большая удельная поверхность АУВ позволяет не учитывать поверхностные эффекты, характерные для метода РФЭС. Однако при изучении этим методом нанографитовых частиц необходимо учитывать «неоднородность» исследуемых АУВ. 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 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 «свободной примесной» алифатической фракции. При нагреве волокна до 800–850°C изменяется также состав кислородсодержащих функциональных групп и снижается относительная концентрация кислорода в образце ($c \approx 10$ до 3–4 %). В экспериментах по фторированию и хлорированию были использованы только волокна, прошедшие такую очистку. При вычислении концентраций элементов по спектрам фотоэлектронов учитывались сечение фотоионизации и асимметрия волновых функций остовных электронов, геометрия эксперимента и функция пропускания анализатора. Энергии связи ($E_{св}$) остовных электронов отсчитывались от уровня Ферми спектрометра (при этом эффект возможной зарядки образца не учитывался).

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 [11]. При синтезе ниже температуры термического разложения натрия тетрафторбромата ($\approx 150^\circ\text{C}$) контейнер с реагентами перед нагревом откачивался до $\approx 0,1$ Торр. В этих условиях фторирующим агентом выступал сам натрия тетрафторбромат.

Степень фторирования нанографитов варьировалась изменениями температуры и времени протекания реакции. Для исключения контакта образца с атмосферной влагой при помещении его в спектрометр использовался сухой бокс, присоединенный непосредственно к системе ввода образцов в спектрометр.

Анализ химических связей и концентраций элементов в конечном продукте взаимодействия АУВ с парами натрия тетрафторбромата при $T_{\text{синт}} < 150^\circ\text{C}$ свидетельствует, что в этих условиях основным фактором, определяющим степень фторирования нанографита, 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 нанографитов. При температуре $T_{\text{синт}}$ выше температуры разложения натрия тетрафторбромата степень фторирования нанографитов оп-

ределялась, в основном, температурой. В этом случае содержание кислорода в образце в процессе его фторирования не изменялось.

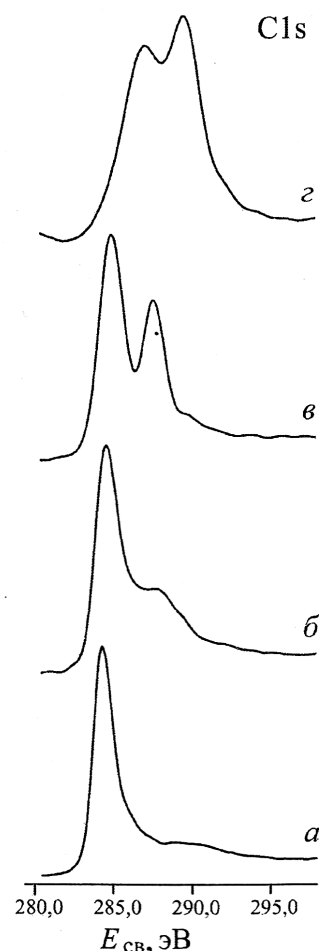


Рис. 3. Спектры $\text{C}1s$ -электронов исходного (а) и фторированных (б, в, г) активированных углеродных волокон. Спектры б, в и г соответствуют образцам, синтезированным при 100, 150 и 300°C, соответственно

Fig. 3. X-ray photoelectron spectra of $\text{C}1s$ -electrons: a – initial; б, в, г – fluorinated activated carbon fibers. Spectra б, в and г belong to the samples, fluorinated at 100, 150 and 300°C, respectively

В рентгеновском фотоэлектронном спектре $1s$ -электронов углерода исходного АУВ присутствует интенсивная асимметричная линия, характерная для проводящих углеродных материалов (рис. 3а). Слабоинтенсивные компоненты со стороны высоких $E_{св}$ относительно основной линии относятся к углероду, связанному с разными функциональными группами остаточного кислорода. В спектрах $\text{C}1s$ 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 $T_{\text{синт}} \approx 150^\circ\text{C}$, присутствует интенсивная линия углерода, связанного с фтором (рис. 3в). Интегральная интенсивность

этой компоненты спектра составляет 25–30 % от общей интенсивности сигнала углерода и приблизительно коррелирует с процентным содержанием краевых атомов наногрфита в исследуемых волокнах. Спектры образцов, фторированных при $T_{\text{синт}} \approx 300^\circ\text{C}$, имеют существенно иные характеристики. В них спектральные линии всех элементов смещены в сторону больших энергий связи. Этот факт свидетельствует о зарядке образцов в результате эмиссии фотоэлектронов, т.е. изменении их проводящих свойств. В спектре C1s-электронов этих образцов (рис. 3з) наблюдается интенсивная линия углерода, связанного с фтором. Количество фтора, форма линии спектра углерода и наличие в спектре C1s 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 полидиуглеродмофториду $(\text{C}_2\text{F})_n$ [12], которое состоит из гофрированных слоев sp^3 -гибридизованного углерода.

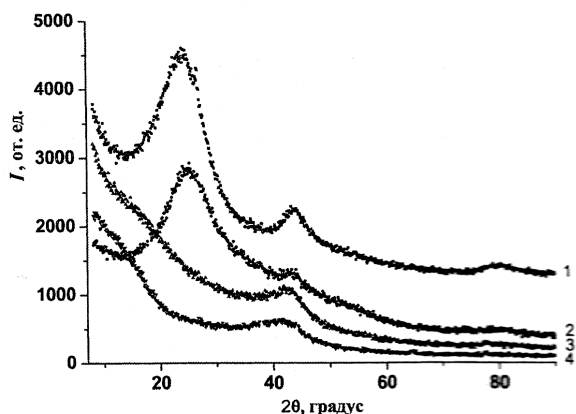


Рис. 4. Рефлексы рентгеновской дифракции исходного (1) и фторированных (2–4) активированных углеродных волокон. Спектры 2, 3 и 4 соответствуют образцам, синтезированным при 100, 150 и 300°C соответственно

Fig. 4. X-ray diffraction reflexes of initial (1) and fluorinated (2–4) activated carbon fibers. Spectra 2, 3 and 4 belong to the samples, synthesized at 100, 150 and 300°C respectively

Спектры рентгеновской дифракции исходного и фторированных АУВ (рис. 4) качественно схожие и содержат (002), (01) и (11) рефлексы. Положение первого (по углу 2θ) рефлекса характеризует среднее межслоевое расстояние в наногрфитах, а его ширина определяется средней длиной когерентности в направлении, перпендикулярном к наногрфенам. Положения и ширины 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 наногрфитов

не претерпевает существенных изменений. В образцах, фторированных при температурах 150 и 300°C (рис. 4, кривые 3 и 4 соответственно), наногрфены также присутствуют, однако в них среднее расстояние и разброс расстояний между ними значительно больше, чем в исходном образце. В спектрах АУВ, фторированных при температурах значительно выше 300°C (сильнофторированные волокна), характерные для наногрфита рефлексы отсутствуют.

Спектры ЭПР исходного и слабофторированных АУВ при комнатной температуре содержат одиночный сигнал спинового резонанса на электронах проводимости (рис. 5). Ширина сигнала, равная 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 (2) до $g = 2,0032$ (2). Интегральная интенсивность сигнала спинового резонанса на электронах проводимости, которая пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми, при фторировании несколько уменьшается.

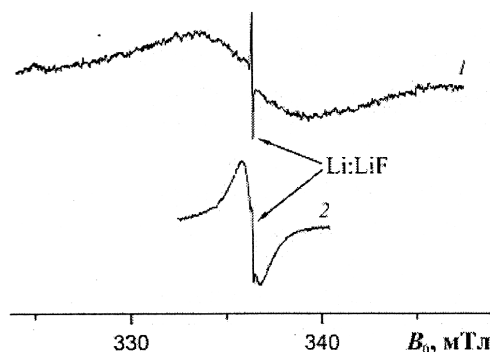


Рис. 5. Сигнал ЭПР исходного (1) и фторированного (2) активированных углеродных волокон при комнатной температуре (узкий сигнал с $g = 2,002290 \pm 0,000004$ принадлежит электронам проводимости наночастиц лития в эталонном образце LiF:Li)

Fig. 5. ESR signal of initial (1) and fluorinated (2) activated carbon fibers at room temperature (a narrow signal with $g = 2,002290 \pm 0,000004$ belongs to the conductor electrons of lithium nanoparticles in the standard sample of LiF:Li)

Магнитные восприимчивости исходного и слабофторированных волокон представляют собой комбинации восприимчивостей 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 ≈ 60 %, затем, вплоть до значения этого отношения $\approx 0,7$, увели-

чивается в несколько раз и далее снова убывает при его стремлении к значению $\approx 1,2$.

Анализ вышеизложенных экспериментальных данных показывает, что при фторировании АУВ, в первую очередь краевые атомы углерода нанографитовых доменов связываются с одним или двумя атомами фтора. Поскольку краевые π -электронные состояния пространственно локализованы 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 концентрации локализованных спинов можно объяснить образованием связей между фтором и некоторой частью «ненасыщенных» σ -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 . По-видимому, одновременно около углерода, «атакованного» фтором, из-за искажений графитовой сетки появляются новые локализованные спины, что и является причиной наблюдаемого увеличения их концентрации при сильном фторировании.

Таким образом, при определенных условиях синтеза фтор образует химические связи с краевыми атомами углерода нанографита еще до начала образования ковалентных связей с sp^3 -гибридизованными атомами углерода, находящимися в его внутренних областях (что, в итоге, ведет 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 волокна была идентична той, которая использовалась при подготовке образцов для фторирования. Хлорирование АУВ проводилось при комнатной температуре.

В ЭПР-опытах по хлорированию АУВ газообразный хлор вводился дозированно в колено реактора с образцом, помещенным в резонатор спектрометра. Запись сигнала ЭПР производилась после напуска каждой порции хлора. Эксперимент показал, что по мере увеличения количества доз хлора сигнал ЭПР волокна сужается с 12 мТл до $\approx 0,8$ мТл (рис. 6). При этом значение его g -фактора увеличивается с 2,0026 (2) до $g = 2,0032$ (2), а

интегральная интенсивность уменьшается на 20–30 %. Концентрация локализованных спинов, определенная по данным измерения статической магнитной восприимчивости при увеличении отношения содержания хлора к углероду монотонно убывает на ≈ 80 %, что можно объяснить образованием связей между хлором и «ненасыщенными» связями краевых атомов углерода.

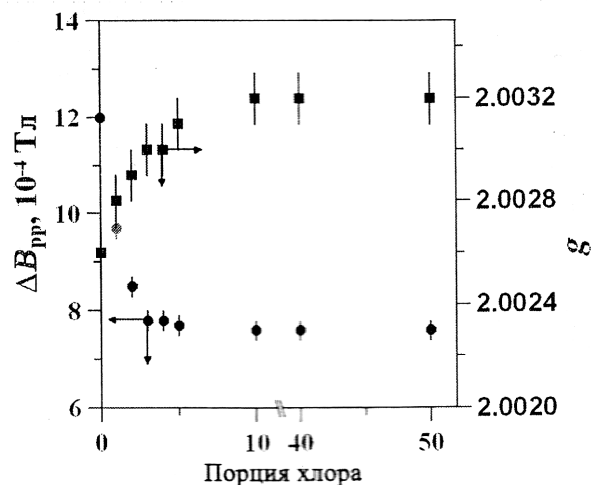


Рис. 6. Значения g -фактора и ширины (ΔB_{pp}) сигнала ЭПР активированного углеродного волокна в зависимости от числа порций (доз) хлора, запущенного в реактор
Fig. 6. The values of g -factor and linewidths (ΔB_{pp}) of ESR signal of activated carbon fiber as a function of chlorine portion (doze) numbers added to the reactor

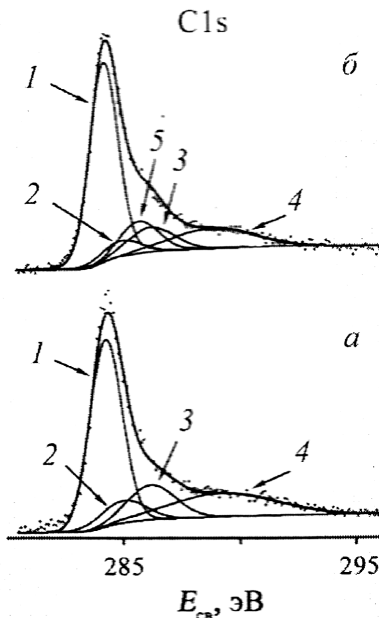


Рис. 7. Спектр C1s-электронов активированного углеродного волокна до (а) и после (б) хлорирования. 1 – нанографит, 2 – алифатические фрагменты и/или углеводородные загрязнения, 3 – C-OH, 4 – $\pi \rightarrow \pi^*$, 5 – C-Cl
Fig. 7. X-ray photoelectron spectra of C1s-electrons of activated carbon fibers before (a) and after (b) chlorination. 1 – nanographtite, 2 – aliphatic fragments and/or hydrocarbon contaminations, 3 – C-OH, 4 – $\pi \rightarrow \pi^*$, 5 – C-Cl

В рентгеновском фотоэлектронном спектре углерода хлорированного АУВ присутствует дополнительный сигнал, смещенный по шкале энергий связи относительно основного пика на $\approx 1,7$ эВ (рис. 7). Максимум спектра $2p$ -электронов хлора в АУВ характеризуется $E_{св} = 199,8 \pm \pm 0,1$ эВ, которая близка к энергии связи соответствующих электронов хлора, ковалентно связанного с углеродом в ряде органических соединений [13]. Оба эти факта вместе (присутствие в спектре $C1s$ АУВ, обработанных хлором, дополнительной линии и значение $E_{св}$ остовных электронов хлора) свидетельствуют о ковалентном связывании хлора с углеродом. С учетом практически полного удаления алифатических фрагментов и существенно 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.

Из всего вышесказанного следует, что при выбранном режиме синтеза хлор образует ковалентные связи с краевыми атомами углерода, однако в отличие от фтора, ни при каких условиях синтеза не образует ковалентные связи с sp^3 -гибридизованными атомами углерода, принадлежащими к внутренним областям нанографита, т.е. углеродная сетка при хлорировании не искажается. Также как и в опытах по фторированию нанографитов, образование химических связей между краевыми атомами углерода и хлором инициирует изменения электронного строения нанографита, значения g -фактора и спин-релаксационных характеристик носителей тока краевой π -электронной зоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, используя разработанные нами методики, синтезированы нанографиты – структурные блоки АУВ, у которых доминирующая часть краевых атомов углерода образует ковалентные связи с выбранным галогеном. Строение и свойства полученных соединений изучены набором взаимодополняющих физических методов. Показана возможность изменения электронного строения и магнитных свойств нанографитов путем химической модификации их краев. Полу-

ченный результат является важным этапом на пути к синтезу нанографенов и нанографитов с различным химическим состоянием противоположных краев, перспективных для получения наноразмерных магнитов нового типа.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зиятдинов А.М.** // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47. № 5. С. 5–11;
2. **Ziatdinov A.M.** // Ross. Khim. Zhurn. 2004. V. 47. N 5. P. 5-11 (in Russian).
3. **Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C.** Science of fullerenes and carbon nanotubes. N.Y.: Academic Press. 1996. 368 p.
4. **Tanaka K., Yamabe T., Fukui K.** The science and technology of carbon materials. Amsterdam: Elsevier Science. 1999. 199 p.
5. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** // Phys. Rev. B. 1996. V. 48. N 24. P. 17954–17961.
6. **Зиятдинов А.М.** Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. Отв. редактор Ю.Н. Кульчин. Владивосток : ИАПУ ДВО РАН. 2007. С. 197-219;
7. **Ziatdinov A.M.** Prospective directions of nano technology development in IAPU DVO RAN. 2007. P. 197-219 (in Russian).
8. **Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N.** // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 52. N 5. P. 1221-1227.
9. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y.** // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. N 193406. P. 1-4.
10. **Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H.** // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. N 1. P. 43-48.
11. **Maruyama M., Kusakabe K., Tsuneyuki S., Akagi K., Yoshihide Y., Yamauchi J.** // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. N 2. P. 119-122.
12. **Saito R., Yagi M., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. N 8. P. 715-721.
13. **Nanse G., Papirer E., Fioux, P., Moguet F., Tressaud A.** // Carbon. 1997. V. 35. Issue 2. P. 175-194.
14. **Митькин В.Н.** Новейшие электродные материалы для литиевой химической энергетики. Новосибирск: ОАО НЗХК. 2001. 162 с.;
15. **Mitkin V.N.** Novel electrode materials for lithium chemical energetics. Novosibirsk : ОАО NZKhK 2001. 162 p. (in Russian).
16. **Wagner C.D., Moulder J.F., Davis L.E., Riggs W.M.** Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Ed.: Perking-Elmer Corporation: Physical Electronics Division. USA. 1978. P. 58.