

УДК 538.69:539.124.14+546.26

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КОТОСОНОВ, В. С. ТВЕРСКОЙ, В. И. ФРОЛОВ

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ТЕРМООБРАБОТАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛНИТРИЛА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 22 II 1973)

В представленной работе рассмотрено изменение интенсивности сигнала э. п. р. в углеродных волокнах на основе полиакрилнитрила (ПАН) в зависимости от температуры обработки (т. о.) в интервале 400—2800° С. Обычно аналогичные исследования в углеродных материалах осложняются значительным уширением линии поглощения (часто до ненаблюдаемого значения) после т. о. $\geq 900^\circ \text{С}$. Как показано в ⁽¹⁾, эти общие для углеродных материалов эффекты могут быть следствием влияния примеси кислорода на времена релаксации парамагнитных центров (п. м. ц.). Предполагается, что в процессе термообработки кислород растворяется в решетке материала или хемосорбируется на периферии углеродных слоев и впоследствии не удаляется даже при глубоком вакуумировании образца.

Для устранения кислородного влияния термообработка образцов на основе ПАН проводилась по методике, предложенной одним из авторов при исследовании сигнала э. п. р. в других углеродных материалах ^(1, 2). Методика регистрации сигнала э. п. р. и вычисления электронного парамагнетизма по интенсивности спектра в данной работе не отличалась от методики, описанной в ⁽²⁾.

На всех образцах, термообработанных в исследованном диапазоне температур, сигнал э.п.р. легко регистрировался, причем ширина линии поглощения колебалась от 1 до 20 э в зависимости от температуры обработки.

Полученные по спектрам э. п. р. данные по изменению электронного парамагнетизма углеродного волокна на основе ПАН с температурой обработки приведены на рис. 1*. Там же представлены аналогичные данные для образцов из нефтяного кокса (НК) и фенолформальдегидной смолы (ФФС), являющихся представителями соответственно графитирующихся и неграфитирующихся углеродов ⁽²⁾. Сопоставление этих результатов свидетельствует о сходном характере изменения интенсивности сигнала э. п. р. с температурой обработки в углеродных волокнах и углеродах на основе НК и ФФС. Это, в свою очередь, обусловлено сходными закономерностями формирования и развития углеродных (графитоподобных) слоев на стадии карбонизации (до 1500° С) и совершенствования их структуры при более высоких т. о. ($> 1500^\circ \text{С}$). Тот факт, что значение парамагнетизма углеродного волокна в высокотемпературной области занимает промежуточное положение по сравнению с парамагне-

* Часто интенсивность сигнала э.п.р. выражают через концентрацию эффективных п.м.ц. со спином $1/2$, число которых связано с парамагнетизмом χ при комнатной температуре соотношением $N_{\text{эфф}}[\text{г}^{-1}] \simeq 0,47 \cdot 10^{27} \chi [\text{ед. СГСМ/г}]$. Однако это не всегда целесообразно, поскольку, например, парамагнетизм вырожденных свободных носителей заряда пропорционален плотности состояний на уровне Ферми, а не концентрации свободных носителей.

тизмом углеродов на основе НК и ФФС, является следствием промежуточной графитируемости первого материала (³).

Однако в измерении интенсивности сигнала э. п. р. с температурой обработки наблюдается одна существенная особенность, проявляющаяся в том, что в области т. о. 800—1500°С парамагнетизм углеродных волокон значительно выше парамагнетизма и графитирующихся, и неграфитирующихся углеродных материалов (рис. 1). Наиболее вероятно связать эту особенность углеродного волокна на основе ПАН с присутствием в его структуре атомов азота вплоть до т. о. 1600°С (⁴).

Впервые на возможность влияния азота на электронные свойства и структуру углеродов обратили внимание Маршан и Заншетта при

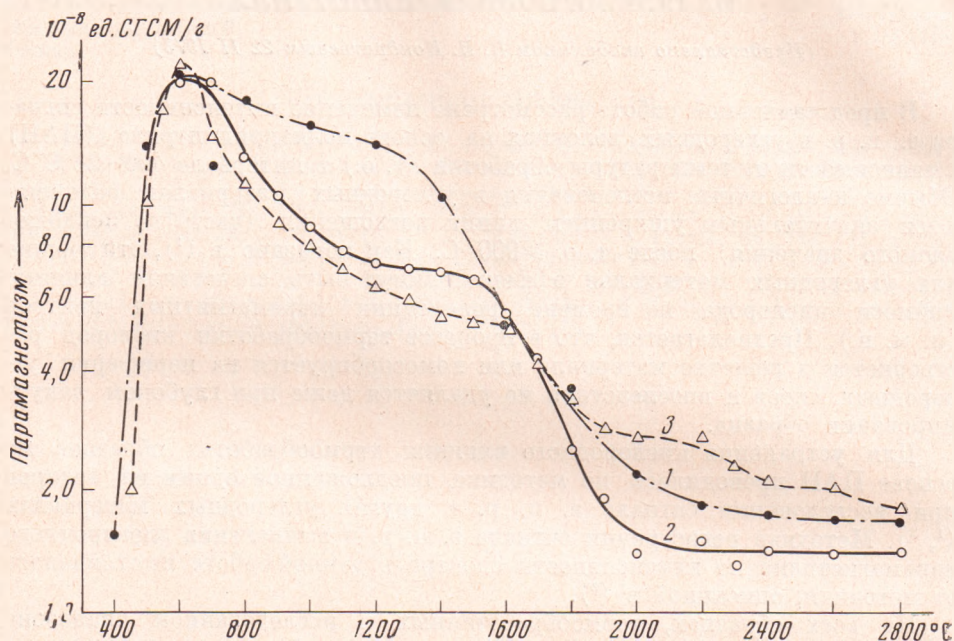


Рис. 1. Изменение парамагнетизма с температурой обработки: 1 — углеродное волокно на основе ПАН; 2 — нефтяной кокс; 3 — фенолформальдегидная смола

сравнительном исследовании продуктов термообработки антрацена и акридина (⁵). Предполагалось, что в углеродах из акридина азот может замещать атом углерода в слое и, действуя как донор, приводить к повышению уровня Ферми в валентной зоне. Однако в результате проведенных экспериментов авторы (⁵) установили, что диамагнетизм углеродов из акридина в диапазоне т. о. 800—1700°С оставался ниже диамагнетизма образцов из антрацена. Этот факт свидетельствовал об обратном соотношении значения уровня Ферми в этих материалах. Анализируя результаты работы в целом, Маршан и Заншетта пришли к заключению, что азот в меньшей мере замещает атомы углерода в решетке, а в основном оказывает ингибирующее влияние на совершенствование структуры материала при термообработке. Как следствие этого в азотсодержащем углероде сохраняется большее число дефектов, играющих роль ловушек электронов и препятствующих повышению уровня Ферми в валентной зоне с ростом т. о.

Принимая во внимание точку зрения авторов (⁵), целесообразно было уточнить, с чем связан повышенный парамагнетизм углеродных волокон для т. о. 800—1500°С. Как известно (^{2, 6}), сигнал э.п.р. поглощения в углеродах с несовершенной структурой обусловлен в общем случае двумя типами п. м. ц.: локализованными неспаренными электронами, пара-

магнетизм которых следует закону Кюри, и свободными носителями заряда, парамагнетизм которых не зависит или слабо зависит от окружающей температуры (парамагнетизм Паули). Проводя температурные измерения интенсивности сигнала э. п. р. в диапазоне 77—300° К, нам удалось, используя методику (², ⁶), разделить парамагнетизм локализованных центров и свободных носителей. При этом оказалось, что в изменении концентрации локализованных п. м. ц. в углеродных волокнах с ростом температуры обработки нет ничего принципиально нового (по сравнению с данными для НК и ФФС (²)). А весь избыточный парамагнетизм углеродных волокон оказался связанным со свободными носителями заряда (рис. 2). Представленные на рис. 2 результаты свидетельствуют также и о том, что повышенный парамагнетизм свободных носителей для волокна

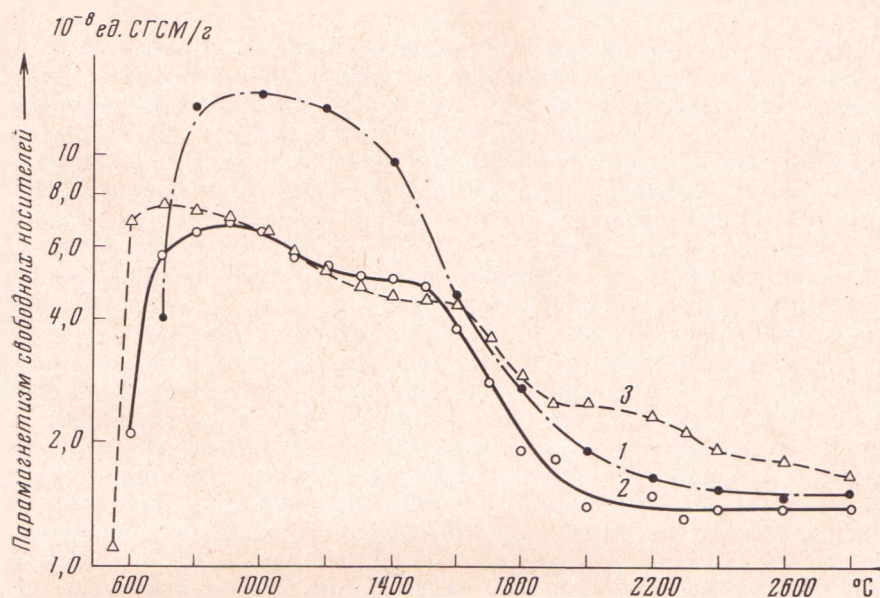


Рис. 2. Изменение парамагнетизма свободных носителей с температурой обработки. Обозначения те же, что на рис. 1

в интервале т. о. 800—1500° С не может быть объяснен просто ингибирующим влиянием азота на процесс совершенствования структуры, так как он существенно выше максимального значения аналогичного парамагнетизма для НК и ФФС.

Этот же вывод подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа (⁷). Но тогда следует признать, что в углеродном волокне азот является акцептором, приводящим к понижению уровня Ферми в валентной зоне. Как следствие этого увеличивается плотность состояний в окрестности уровня Ферми и растет парамагнетизм Паули. Если бы азот был донором, то повышенный парамагнетизм углеродных волокон на основе ПАН (в сравнении с не содержащими азот углеродами) необходимо было бы связывать с расположением уровня Ферми в зоне проводимости. Но в таком случае при удалении азота из материала (т. о. $\leq 1700^\circ\text{C}$) уровень Ферми должен был бы пройти через область с малой плотностью состояний (область соприкосновения валентной зоны и зоны проводимости), а парамагнетизм свободных носителей — через явно выраженный минимум.

Относительно состояния атомов азота в материале можно сказать лишь следующее. Если принять, что азот как элемент пятой группы периодической системы элементов Менделеева при замещении атомов углерода в решетке должен проявлять донорные свойства (⁵), то можно

предположить на основании полученных данных, что он, вероятнее всего, локализуется на периферии углеродных слоев (см., например ⁽⁸⁾, рис. 1).

Поступило
19 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Котосонов, Кандидатская диссертация, МГУ, 1971. ² А. С. Котосонов, ДАН, **196**, 637 (1971). ³ D. V. Badami, J. C. Joiner, G. A. Jones, Nature, **215**, 386 (1967). ⁴ И. А. Литвинов, Кандидатская диссертация, ИНХС АН СССР, 1967. ⁵ A. Marchand, J. V. Zanchetta, Carbon, **3**, 483 (1966). ⁶ S. Mrozowski, Carbon, **3**, 305 (1965). ⁷ D. J. Johnson, Intern. Conf. on Carbon Fibres, their Compos. and Appl., London, 1971, Paper № 8. ⁸ В. И. Касаточкин, В. А. Каргин, ДАН, **191**, 1084 (1970).