

А. С. КОТОСОНОВ

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС
В ГРАФИТИРУЮЩИХСЯ И НЕГРАФИТИРУЮЩИХСЯ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 11 V 1970)

Природа парамагнитных центров (п.м.ц.) в ископаемых углях и графитах и искусственных углеродных материалах, получаемых термообработкой органических соединений в инертной среде, обсуждается со времени обнаружения в них сигнала э.п.р. В наиболее общем виде накопленные данные могут быть представлены на примере изменения интенсивности парамагнитного поглощения с температурой обработки (¹⁻³). Заметный сигнал э.п.р. появляется уже после обработки до 300°С, затем быстро увеличивается по интенсивности и достигает максимума, соответствующего $\sim 10^{20}$ п.м.ц. на 1 г при 500—600°. Дальнейшее повышение температуры обработки (т.о.) сопровождается падением резонансного поглощения до нуля при 1000—1100°. Сигнал э.п.р. появляется снова лишь при т.о. $\geq 1400^\circ$, причем его стабильность зависит и от условий обработки и от выбора исходного органического соединения.

Наиболее легко наблюдаемый сигнал э.п.р. в материалах с т.о. $< 1000^\circ$ связывается с существованием стабильных промежуточных радикалов (⁴), образующихся на стадии зарождения ароматических слоев. Парамагнетизм высокотемпературных графитирующихся материалов (т.о. $> 2500^\circ$), так же как и природных графитов, обусловлен электронами проводимости (^{5, 6}) и определяется зонной структурой. Поведение сигнала э.п.р. в турбо-стратных углеродах (т.о. 1100—2500°) на сегодняшний день менее понятно. С одной стороны, в работах (^{7, 8}) показано, что наблюдаемое парамагнитное поглощение в графитирующихся ламповых сажах, обработанных в интервале температур 1400—3000°, обусловлено как носителями зарядов (делокализованные п.м.ц.), так и захваченными на дефектах электронами (локализованные п.м.ц.) и что концентрация п.м.ц. обоих типов максимальна для т.о. 1400—1500°. С другой стороны, сигнал э.п.р. не обнаруживается в тех же или аналогичных материалах, термообработанных при 1000—1300°, хотя их структура не менее дефектна и концентрация носителей заряда по данным электропроводности должна быть того же порядка, что и для материалов с т.о. 1400°. Особенно противоречивым в этом отношении является полное пропадание сигнала э.п.р. в измельченном на воздухе природном графите после дополнительной термообработки до 1100—1400°, хотя концентрация носителей заряда при этом почти не изменяется (⁹).

Однако именно последний факт заставил нас предположить, что возможная при термообработке хемодсорбция кислорода и связанные с ним эффекты уменьшения регистрируемой интенсивности поглощения (¹⁰) ответственны за столь странное поведение сигнала э.п.р. в углеродных материалах с несовершенной структурой. Небольшое количество кислорода всегда содержится в исходных материалах и избавиться от его присутствия в процессе нагрева затруднительно даже при обработке в вакууме. В связи с этим в представляемой работе исследования э.п.р. в углеродных материалах в зависимости от т.о. (400—3000°) проведено с использованием ингибирующего действия хлора на окисление углерода (¹¹). Для получения

наиболее общих результатов исследованы как графитирующиеся, так и неграфитирующиеся углеродные материалы. В качестве исходного сырья для первых был взят нефтяной кокс, полученный путем пиролиза гидравлической смолы в кубе при $\sim 500^\circ$, для вторых — полимеризованная при 200° фенолформальдегидная смола. Исходные образцы нагревались в графитовых печах сопротивления в атмосфере очищенного аргона до выбранной

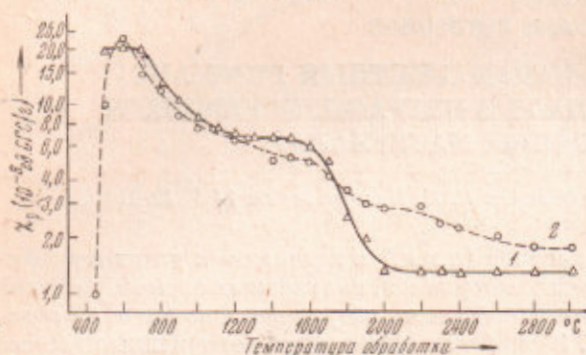


Рис. 1. Изменение общего парамагнетизма с температурой обработки: 1 — для графитирующихся материалов, 2 — для неграфитирующихся материалов

посредством графического интегрирования спектров э.п.р.

Как оказалось, выдержка образцов при максимальной температуре в атмосфере хлора действительно обеспечивает стабильное наблюдение сигнала э.п.р. для всех т.о. и его воспроизводимость (не хуже 10%) при повторении технологических опытов. Приведенные на рис. 1 значения электронного парамагнетизма соответствуют измерениям при комнатной температуре и, вообще говоря, являются суммой парамагнетизма носителей заряда и локализованных п.м.ц. Вклад каждой составляющей определялся по зависимости парамагнетизма от температуры измерения ($100-300^\circ\text{K}$) с последующим разделением по формуле:

$$\chi_p(T) = \mu_B^2 \int n(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE + \frac{N\mu_B^2}{kT},$$

где $\chi_p(T)$ — значение парамагнетизма при данной температуре, μ_B — магнетон Бора,

$n(E)$ — плотность состояний на уровне с энергией E , $f(E)$ — функция распределения Ферми — Дирака, N — концентрация локализованных п.м.ц. Первое слагаемое является вкладом в парамагнетизм носителей заряда и для совершенных графитов может быть представлено слабо меняющейся линейной функцией температуры (изменение $\sim 10\%$ в диапазоне $100-300^\circ\text{K}$)^(5, 6), а для турбостратных углеродов с большей степенью вырождения носителей заряда — постоянной величиной.

Как оказалось, для всех исследованных образцов экспериментальные точки действительно образуют семейство прямых линий в координатах $\chi_p, 1/T$, что подтверждает возможность подобного разделения. Результаты

температуры, выдерживались в течение 1 часа в атмосфере хлора и затем охлаждались в атмосфере аргона. Перед измерениями образцы измельчались и разводились в порошке ZnO для устранения влияния скин-эффекта и вакуумировались до 10^{-3} мм рт. ст. Записи спектров э.п.р. проведены на радиоспектрометре РЭ-1301 с использованием Mn^{2+} в MgO в качестве постоянного эталона в резонаторе. Парамагнетизм находился

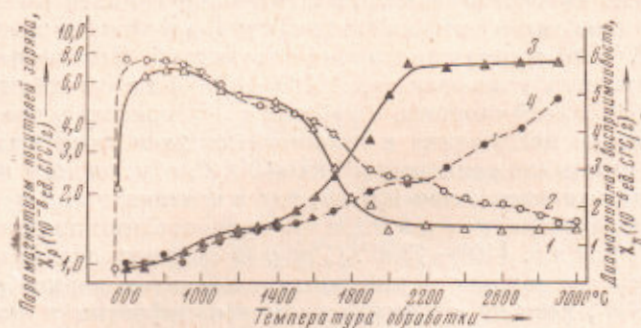


Рис. 2. Изменение парамагнетизма носителей заряда (1, 2) и диамагнитной восприимчивости (3, 4) с температурой обработки: 1, 3 — для графитирующихся материалов; 2, 4 — для неграфитирующихся материалов

разделения, соответствующие комнатной температуре, представлены на рис. 2, 3.

Как видно из рис. 1, изменение общего парамагнетизма с т.о. вплоть до 1600° имеет одинаковый характер как для графитирующихся, так и для неграфитирующихся углеродных материалов. Поскольку на этой стадии термообработки углеродные материалы характеризуются турбостратной структурой с большим межслоевым расстоянием ($d_{002} \geq 3,44 \text{ \AA}$) и слабые энергетические взаимодействия между соседними слоями не сказываются на их зонной структуре, то общая интенсивность сигнала э.п.р. определяется прежде всего несовершенством самих слоев. В этой связи, полученные результаты свидетельствуют о том, что исходная химическая структура мало влияет на образование и развитие отдельных ароматических слоев на низкотемпературной стадии обработки (до $\sim 1600^\circ$), и что наиболее суще-

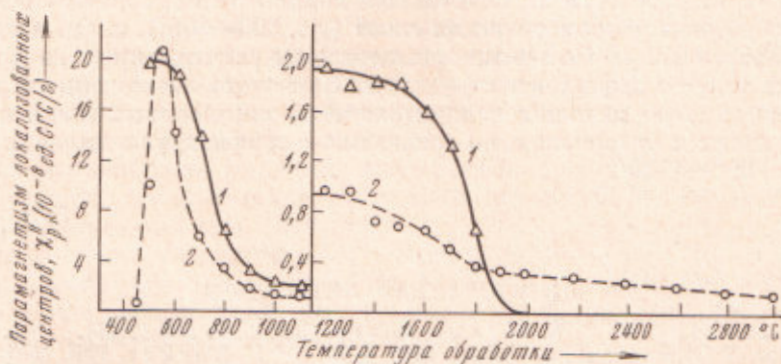


Рис. 3. Изменение парамагнетизма локализованных центров с температурой обработки: 1 — для графитирующихся материалов, 2 — для неграфитирующихся материалов

ственное различие между графитирующимися и неграфитирующимися углеродными веществами на этой стадии заключается во взаимной ориентации соседних слоев (¹²). Эта точка зрения подтверждается и непосредственными измерениями рентгеноструктурных характеристик на графитирующихся и неграфитирующихся углеродах, проведенными в работе (¹³). При явном различии в межслоевых расстояниях и высотах кристаллитов, эффективные диаметры слоев (L_c) на низкотемпературной стадии достаточно близки для обоих классов материалов (¹³). Следует заметить, что между значениями парамагнетизма, полученными в настоящей работе, и L_c (¹³) наблюдается хорошая корреляция во всем диапазоне т.о. Наиболее существенное различие в L_c , так же как и в парамагнетизме, начинает проявляться в высокотемпературной области обработки. Неблагоприятное расположение соседних графитоподобных слоев (отсутствие предпочтительной ориентации) задерживает совершенствование самих слоев и процесс трехмерного упорядочения ($d_{002} \geq 3,42 \text{ \AA}$) в неграфитирующихся углеродах. В соответствии с этим изменяется и интенсивность парамагнитного поглощения (кривая 2, рис. 1). В то же время в графитирующихся материалах в интервале т.о. $1600-2000^\circ$ происходит наиболее интенсивный рост L_c и уменьшение межслоевого расстояния (¹⁵). Структурные изменения в этой области сопровождаются также интенсивным уменьшением парамагнетизма, однако начиная с т.о. $\sim 2200^\circ$ парамагнитное поглощение уже определяется собственными носителями заряда (в результате перекрытия валентной зоны и зоны проводимости) и почти не зависит от дальнейшего несовершенствования слоев.

Парамагнетизм носителей заряда (рис. 2), составляющий существенную часть общего парамагнетизма в углеродных материалах, появляется уже с т.о. 600°C ($L_c \sim 30 \text{ \AA}$ (¹⁵)) и совпадает с началом резкого увеличе-

ния электропроводности материалов. Абсолютное значение этого парамагнетизма определяется плотностью состояний на уровне Ферми и зависит от его положения в валентной зоне (⁸). Максимальная величина парамагнетизма носителей заряда для углеродных материалов с низкой температурой обработки, но с развитой системой слоев, объясняется большой концентрацией избыточных дырок вследствие захвата валентных π -электронов на дефектах структуры. По мере увеличения температуры обработки и совершенствования слоев концентрация дырок уменьшается, а уровень Ферми приближается к вершине валентной зоны. Сопоставление парамагнетизма носителей заряда с измеренной на тех же образцах по методу Фарадея диамагнитной восприимчивостью, также зависящей от положения уровня Ферми (¹⁴), вполне подтверждает данную интерпретацию (рис. 2).

Изменение парамагнетизма локализованных центров с т.о. представлено на рис. 3. В области их наибольшей концентрации, совпадающей с началом образования ароматических слоев (т.о. 500—600°), п.м.ц. могут быть ассоциированы со стабильными органическими радикалами (⁴), а для более высоких т.о. — с дефектами структуры. Несколько неожиданным для нас является заметно меньшая концентрация локализованных п.м.ц. в неграфитирующихся материалах, по сравнению с графитирующимися, в интервале т.о. 600—1700°.

Поступило
41 V 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Jackson, W. F. K. Wynne-Jones, Carbon, 2, 227 (1964). ² L. S. Singer, Proc. V Carbon Conf., 2, Oxford, 1963, p. 37. ³ H. Harker, Phil. Mag., 6, 1193 (1968). ⁴ I. C. Lewins, L. S. Singer, Carbon, 7, 93 (1969). ⁵ G. Wagoner, Phys. Rev., 118, 647 (1960). ⁶ L. S. Singer, G. Wagoner, J. Chem. Phys., 37, 1812 (1962). ⁷ G. Arnold, S. Mrozowski, Carbon, 6, 243 (1968). ⁸ S. Mrozowski, Carbon, 6, 841 (1968). ⁹ G. R. Hennig, B. Smaller, Proc. I and II Carbon Conf., Buffalo, 1956, p. 113. ¹⁰ J. W. Armstrong, C. Jackson, H. March, Carbon, 2, 239 (1964). ¹¹ Р. Дж. Дей и др., В сборн. Реакция углерода с газами, ИЛ, 1963, стр. 257. ¹² А. С. Котосонов, В. А. Винников и др., ДАН, 185, № 6, 1316 (1969). ¹³ K. Kobayashi et al., Carbon, 6, 359 (1968). ¹⁴ D. E. Soule, Proc. V Carbon Conf., 1, Oxford, 1962, p. 13.