

## ПРОБЛЕМЫ СОЛЬВАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

УДК 546.26: 543.429.22

### ПАРАМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ<sup>1</sup>

© 2022 г. А. Н. Ульянов<sup>a,\*</sup>, Е. В. Сулова<sup>a</sup>, К. И. Маслаков<sup>a</sup>, А. В. Фионов<sup>a</sup>,  
Н. Н. Кузнецова<sup>a</sup>, Р. К. Singh<sup>b</sup>, С. В. Савилов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>b</sup>Department of Physics, Sharda University, Greater Noida-201310, India

\*e-mail: a-ulyanov52@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 10.11.2021 г.

С использованием метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при различных температурах впервые изучена серия образцов многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). Трубки получали пиролизическим разложением гексана и консолидировали методом искрового плазменного спекания с последующим окислением. Для характеристики УНТ применяли рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Установлено, что интенсивность линий спектров ЭПР, их ширина и  $g$ -фактор зависят от температуры, причем в составе линий можно выделить две компоненты: узкую и широкую. Различные  $g$ -факторы узких и широких линий отражают различное окружение парамагнитных центров, приписываемых этим линиям. Интенсивность и  $g$ -фактор уменьшаются с температурой, а ширина линий изменяется немонотонно. Спиновая плотность, связанная как с широкими, так и с узкими линиями, уменьшается с температурой, и отнесение этих линий к локализованным или мобильным электронам обсуждается в связи механизмом проводимости.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, электронный парамагнитный резонанс, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044453722060292

В настоящее время углеродные нанотрубки (УНТ) применяются в качестве материалов электродов устройств накопления и хранения энергии, катализаторов, носителей катализаторов, сенсоров, адсорбентов, в медицине и др. [1, 2]. Как правило, для их практического использования необходимы компактизация или гранулирование. Методом искрового плазменного спекания (ИПС) удается получить консолидированные образцы УНТ без использования связующих компонентов, при этом спеченные образцы не утрачивают свойств и микроструктуры углеродных частиц [3, 4]. Для многих применений необходимо функционализировать поверхность группами, содержащими кислород. При ИП-спекании функционализированных углеродных наноматериалов происходит их дефункционализация вследствие элиминирования кислородо-содержащих групп в плазме [5–7]. Однако возможно постокисление спеченных УНТ [3], малослойных графитовых фрагментов (МГФ) [8] и ко-

валентно “сшитых” УНТ и УНТ-МГФ [9] парами азотной кислоты и без нарушения целостности консолидатов. Постфункционализированные УНТ оказались эффективными катализаторами конверсии алифатических спиртов  $C_3$ – $C_4$ , причем их активность возрастала с увеличением содержания кислорода [3]. Важно отметить, что при увеличении содержания кислорода изменяется относительное количество локализованных и дelokализованных электронов, что существенно влияет на свойства УНТ [3, 10–13]. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) успешно используется для изучения взаимодействия между подвижными и локализованными спинами в восстановленных оксидах графена (rGO) [11, 12, 14], трехмерных rGO-TiO<sub>2</sub> [15], углеродных волокнах [16] и малослойных графитовых объектах [17]. Многообразие свойств углеродных материалов обусловлено многообразием и сложностью их электронной структуры. В частности, исследование плотности состояний ансамбля одностенных УНТ, интеркалированных калием, с помощью

<sup>1</sup> XIV Международная научная конференция, Иваново, 20–24 сентября 2021 г.

ЭПР показало, что в системе существует значительное количество электронных состояний, что приводит к ферми-жидкостному поведению материала [18].

Метод ЭПР редко применялся при исследовании углеродных нанотрубок, в которых наблюдается сложная структура спектров, состоящих из узкой и широкой линий. Соответствие указанных выше спектральных ЭПР-линий локализованным и делокализованным электронам в настоящее время является дискуссионным [10–12, 14]. В данной работе методом ЭПР исследованы углеродные нанотрубки, полученные пиролитическим разложением гексана и консолидированные методом искрового плазменного спекания, чтобы пролить свет на проводимость и спиновую плотность, связанные со спектральными линиями.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

УНТ синтезировали пиролитическим разложением гексана при 750°C в присутствии катализатора Co/Mo–MgO в течение 30 мин. Полученный материал кипятили с обратным холодильником в растворе соляной кислоты в течение 8 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод и сушили при 130°C в течение 12 ч. Примесь аморфного углерода удаляли отжигом на воздухе при 400°C в течение 4 ч. Спекание осуществляли в ИПС-установке Labox-625 (Sinterland, Japan) в течение 5 мин при 1000–1100°C и аксиальном давлении 22–30 МПа. Спекание проводили в листах граффлекса толщиной 10 мм, который потом отслаивали с поверхности образцов. Скорость нагрева составляла 100 К мин<sup>-1</sup>. Спеченные (не рассыпающиеся) таблетки УНТ окисляли парами HNO<sub>3</sub> согласно ранее описанным методикам [3, 8, 9]. Образцы спеченных УНТ помещали в открытый бюкс, находящийся в атмосфере паров кипящей азотной кислоты и выдерживали 3 и 6 часов с последующим высушиванием на воздухе. Исходные образцы, образцы подвергнутые ИПС (без окисления) и окисленные в течении 3 и 6 ч, в дальнейшем обозначаются как УНТ\_исх, УНТ\_ИПС, УНТ\_ИПС\_3 ч и УНТ\_ИПС\_6 ч соответственно.

Микрофотографии образцов регистрировали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения JEM 2100F (JEOL Co. Ltd., Япония), снабженном корректором сферических и хроматических аберраций, энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором, а также спектрометром энергетических потерь энергии

электронов (Gatan, США), измерения проводились при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Содержание и химическое состояние атомов кислорода и углерода определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Манчестер, Великобритания), использующем монохроматическое AlK<sub>α</sub>- (1486.7 эВ) излучение. Обзорные РФЭС спектры получали при энергии пропускания анализатора равной 160 эВ и шаге 1.0 эВ, а спектры высокого разрешения – с энергией пропускания 40 эВ и шагом 0.1 эВ.

ЭПР измерения проводились на частотах 9.8–9.9 ГГц на спектрометре BRUKER EMX 6/1. Число спинов (*N*) в образцах и *g*-фактор были получены с использованием TEMPONE (2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиперидин-1-оксил) в растворе толуола в качестве стандартного образца с  $g_{st} = 2.0061 \pm 0.0004$  и  $N_{st} = 2.0792 \times 10^{16}$  спинов. Число спинов (*N<sub>i</sub>*) в образце (*i*) вычислялось с использованием выражения  $N_i = (DI_i N_{st})/DI_{st}$ , где *DI<sub>i</sub>* и *DI<sub>st</sub>* – интегральные интенсивности абсорбционных линий образца *i* и стандарта, соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным ПЭМ, образцы УНТ представляли многостенные трубки с внешним диаметром около 20 нм и внутренним диаметром 5–8 нм (см. нашу работу [3]).

По данным РФЭС содержание кислорода составляло 1.0 ат. % в УНТ\_исх и 0.1 ат. % в УНТ\_ИПС и увеличилось до 11.3 и 14.9 ат. % после окисления продолжительностью 3 и 6 ч, образцы УНТ\_ИПС\_3 ч и УНТ\_ИПС\_6 ч соответственно.

В дальнейшем мы будем акцентировать внимание на исследовании образцов УНТ\_ИПС\_3 ч и УНТ\_ИПС\_6 ч, так как два других образца не показали парамагнитного отклика. Спектры O1s (рис. 1) состоят из трех компонентов: при 531.0, 532.0 и 533.1 эВ; первую и вторую компоненты можно отнести соответственно к двух- и односвязанному кислороду в карбоксильных группах, компоненте 532.0 эВ соответствует кислород в гидроксильных группах и различных формах NO<sub>x</sub>, в соответствии с нашими предыдущими работами [3]. Доли компонент кислорода и углерода в образцах УНТ\_ИПС\_3 ч и УНТ\_ИПС\_6 ч представлены в табл. 1 и 2. Интересно отметить, что при увеличении времени окисления изменилось (увеличилось) не только содержание кислорода в трубках, но и изменилось соотношение доли компонент и кислорода и углерода.

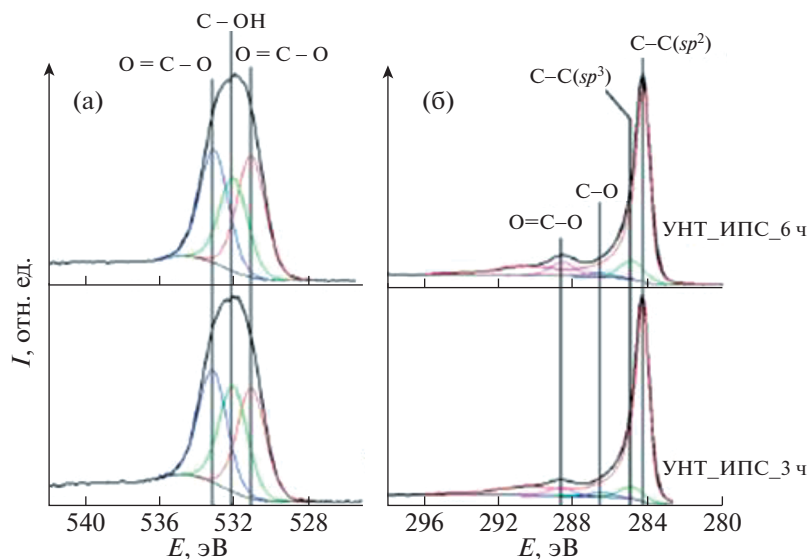


Рис. 1. РФЭС O1s- (а) и C1s-спектры (б) углеродных нанотрубок окисленных 3 и 6 ч.;  $I$  – интенсивность,  $E$  – энергия связи.

ЭПР-измерения образцов УНТ\_исх и УНТ\_ИПС, в которых содержание кислорода очень мало, не показали парамагнитного отклика. В то же время, ЭПР-спектры образцов УНТ\_ИПС\_3 ч и УНТ\_ИПС\_6 ч показывают сильный парамагнитный отклик. Это хорошо видно из рис. 2, где представлены исходный экспериментальный спектр образца УНТ\_ИПС\_6 ч, являющийся производной от спектра поглощения и спектр поглощения. Это означает, что парамагнитные центры в последних образцах сформировались на основе неспаренных электронов, введенных процессом окисления. Отсутствие сигнала в образце УНТ\_исх, содержащего 1.0 ат. % кисло-

рода, можно объяснить отсутствием в этом материале неспаренных электронов.

Нами были проведены измерения температурных зависимостей ЭПР-отклика трубок УНТ\_ИПС\_3 ч и УНТ\_ИПС\_6 ч, но тщательный анализ спектров образца УНТ\_ИПС\_3 ч не проводился вследствие малого отношения сигнал/шум в указанном образце (Использование низкотемпературной приставки существенно уменьшило отношение сигнал/шум по сравнению с исследованиями, проведенными при комнатной температуре (как в работе [3], где приставка не использовалась).

Таблица 1. Концентрации элементов, энергия связи и доли компонент в РФЭС-спектрах, и соответствующие им типы связей для УНТ\_ИПС\_3 ч

Спектр	C, ат. %	$E$ , эВ	x, ат. %	Тип связи
O1s	11.32	531.0	3.80	$\underline{O=C-O}$
		532.0	3.64	C, H-O-C, O-Si, O-N
		533.1	3.88	$O=C-\underline{O}$
C1s	88.68	284.3	77.54	C-C ( $sp^2$ )
		284.8	5.20	C-C, H ( $sp^3$ )
		286.4	1.70	C-O
		287.5	0.55	C=O, O-C-O
		288.6	3.69	O=C-O

Обозначения:  $E$  – энергия связи,  $x$  – доля,  $C$  – содержание элемента.

Таблица 2. Концентрации элементов, энергия связи и доли компонент в РФЭС-спектрах, и соответствующие им типы связей для УНТ\_ИПС\_6 ч

Спектр	C, ат. %	$E$ , эВ	x, ат. %	Тип связи
O1s	14.91	531.0	5.52	$\underline{O=C-O}$
		532.0	4.25	C, H-O-C, O-Si, O-N, $(COO)^-$
		533.0	5.14	$O=C-\underline{O}$
C1s	85.09	284.3	70.17	C-C ( $sp^2$ )
		284.8	7.62	C-C, H ( $sp^3$ )
		286.7	1.57	C-O
		287.5	0.00	C=O, O-C-O
		288.5	5.73	O=C-O, $COO^-$

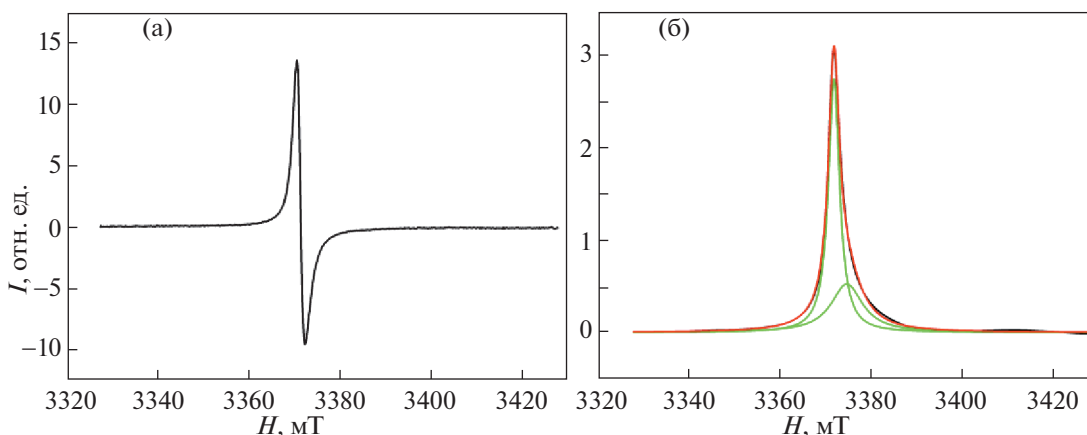


Рис. 2. ЭПР-спектры образца УНТ\_ИПС\_6 ч, полученные при 150 К: а – исходный экспериментальный спектр (производная от спектров поглощения) и б – спектр поглощения;  $H$  – магнитное поле.

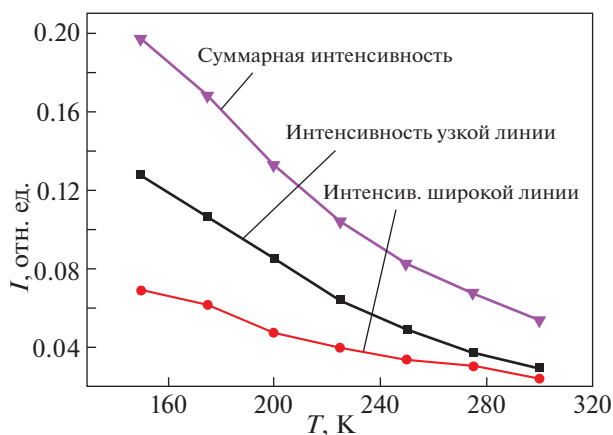


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности линий ЭПР-спектров образца УНТ\_ИПС\_6 ч.

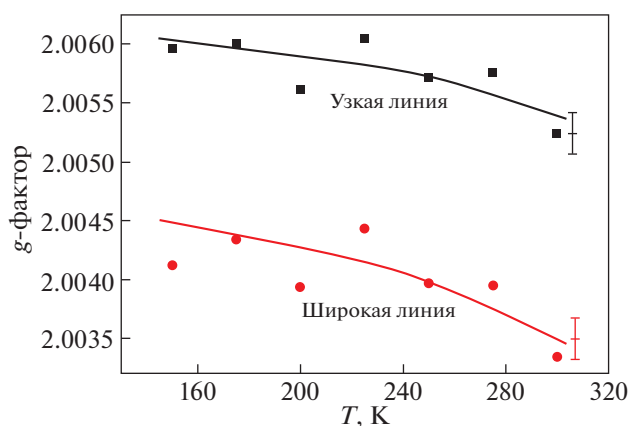


Рис. 4. Температурные зависимости  $g$ -фактора образца УНТ\_ИПС\_6 ч.

Спектры поглощения образца УНТ\_ИПС\_6 ч хорошо аппроксимируются двумя лоренцевыми линиями. Температурные зависимости параметров линий – интенсивность ( $DI$ ), положение ( $g$ -фактор) и ширина ( $\Delta H$ ) – представлены на рис. 3, 4 и 5, соответственно. Суммарная интенсивность, а также интенсивности узкой и широкой линий уменьшается с повышением температуры (рис. 3), что характерно для графеновых материалов (см., например, [12]). Значения  $DI$  получены двойным интегрированием исходных экспериментальных спектров с последующей нормировкой на массу образца. Число парамагнитных центров (ПМЦ) получали, сравнивая интенсивности отклика реперного (с известным количеством ПМЦ) и исследуемого образца. Полученная спиновая плотность в образце УНТ\_ИПС\_6 ч при комнатной температуре составляет  $7.0(5)$  и  $5.5(5) \times 10^{16}$  спин/г для узкой и широкой линий, соответственно, что соответствует данным, представленным в [14].

Отличающиеся  $g$ -факторы узких и широких линий (рис. 4) отражают разное окружение парамагнитных центров, приписываемых этим линиям. При повышении температуры  $g$ -фактор уменьшается.

На рис. 5 представлены температурные зависимости ширины узкой и широкой линий ЭПР-спектров. Зависимости ширины обеих линий показывают немонотонное поведение с минимумом при температуре около 220 К. Совсем недавно немонотонную зависимость  $\Delta H(T)$  наблюдали в аэрогелях восстановленного оксида графена [19]. Немонотонное поведение  $\Delta H(T)$  наблюдалось также в антраците, где электроны проводимости находятся в двух состояниях, одно из которых соответствует взаимодействующим электронам характеризующимся парамагнетизмом Паули, второе – не взаимодействующим электронам, показывающим парамагнетизм типа Кюри [20]. Для объяснения наблюдаемой аномалии необходимы

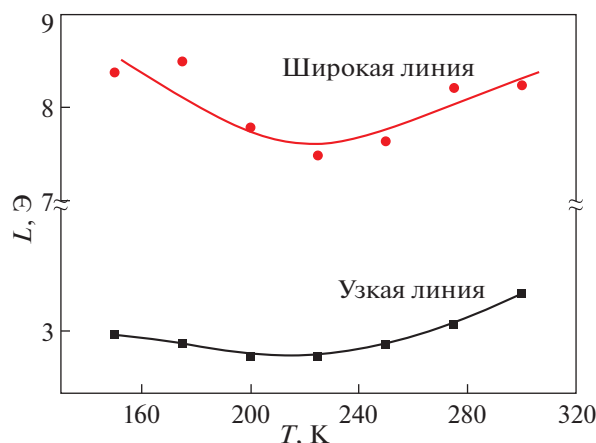


Рис. 5. Температурные зависимости ширины ( $L$ ) узкой и широкой линий ЭПР-спектров образца УНТ\_ИПС\_6 ч.

дальнейшие исследования. Немонотонность наблюдалась также на температурной зависимости интенсивности спектров поглощения восстановленных оксидах графена, что авторы связали с переходом от поведения Кюри–Вейса к поведению Кюри [12]. Отметим, что немонотонная зависимость ширины ЭПР-линии от температуры с минимумом  $\Delta H$  при температуре Кюри наблюдалась и в перовскито-подобных манганитах [21].

Остановимся подробнее на соответствии узкой/широкой линий ЭПР-спектров и локализованными/подвижными электронами. Отметим следующее. Во-первых, “хвосты” узкой и широкой линий пересекаются в широком полевом интервале, во-вторых, температурные линии зависимости интенсивностей, ширины и  $g$ -фактора очень похожи. Вероятно, это может быть обусловлено спиновым взаимодействием локализованных и мобильных электронов, которые могут быть отнесены к широкой линии спектра. Этот вывод также вероятен в связи с тем, что проводимость в УНТ является прыжковой (с переменной длиной прыжка – variable range hopping) [10], то есть прыжки электронов могут осуществляться между парамагнитными центрами, относящимися к разным (узкой и широкой) линиями ЭПР-спектра.

Это подтверждается также работами [10, 11, 14], где, следуя анализу температурных зависимостей ЭПР-отклика в окисленном графене, широкая линия была связана со спиновым взаимодействием между делокализованными (подвижными) электронами и локализованными  $\pi$ -электронами, заключенными в расширенную ароматическую структуру. Интересно, что в восстановленных оксидах графена [12] и графенах [22] узкая линия была отнесена к подвижным электронам, захваченным углеродными вакансиями на не-

больших участках, разделенных потенциальными барьерами [12], но происхождение барьеров не было указано. Отметим, что температурные зависимости параметров линий ЭПР-спектров в перовскито-подобных манганитах связывают со свойствами зерен, тогда как удельное сопротивление – с рассеянием электронов на границах зерен [21].

## ВЫВОДЫ

Методом ЭПР исследована динамика спинов в углеродных нанотрубках. В экспериментах наблюдается сложная структура спектров. Спектры поглощения хорошо описываются узкой и широкой линиями (двумя лоренцианами), что указывает на разное окружение парамагнитных центров, связанных с отмеченными линиями. Число ПМЦ, связанных как с узкой, так и с широкой линиями, уменьшается при повышении температуры. Температурные зависимости ширин линий показывают немонотонное поведение. Широкая линия обусловлена спиновым взаимодействием между делокализованными (подвижными) электронами и локализованными  $\pi$ -электронами, заключенными в расширенную ароматическую структуру.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 18-13-00217). Авторы выражают благодарность В. Епишеву за помощь при приготовлении образцов и А. Тябликову за индукционное спекание образцов. Исследования проведены с использованием экспериментальной базы ЦКП “Нанохимия и наноматериалы” МГУ в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao M., Du C., Guo H. et al. // Composites A: Appl. Sci. Manufact. 2018. V. 115. P. 331.
2. Kour R., Arya S., Young S.-J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 037555.
3. Savilov S., Suslova E., Epishev V. et al. // Nanomatetials 2021. V. 11. P. 352.
4. Laurent C., Dinh T.M., Barthelemy M.C. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 3225.
5. Gong Y., Ping Y., Li D. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 397. P. 213.
6. Chakravarty D., Tiwary C.S., Woellner C.F. et al. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P. 8959.
7. Suslova E.V., Chernuak S.A., Maksimov S.V., Savilov S.V. // Carbon. 2020. V. 168. P. 597.
8. Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov R.I. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. P. 147724.
9. Суслова Е.В., Епишев В.В., Максимов С.В. и др. // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95 (7). С. 1068.

10. *Tadyszak K., Chybczyńska K., Ławniczak P. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 492. P. 165656.
11. *Wang B., Likodimos V., Fielding A.J., Dryfe R.A.W.* // *Carbon.* 2020. V. 160. P. 236.
12. *Augustyniak-Jabłokow M.A., Strzelczyk R., Fedaruk R.* // *Ibid.* 2020. V. 168. P. 665.
13. *Kempiński M., Florczak P., Jurga S. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2017. V. 111. P. 084102.
14. *Diamantopoulou A., Glenis S., Zolnierkiwicz G. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 121. P. 043906.
15. *Sun Y., Wang X., Tang B. et al.* // *Mater. Lett.* 2017. V. 189. P. 54.
16. *Kempiński M.* // *Mater. Lett.* 2018. V. 230. P. 180.
17. *Ulyanov A., Stolbov D., Savilov S.* // *Z. Phys. Chem.* 2022. V. 236. P. 79.  
<https://doi.org/10.1515/zpch-2020-1784>
18. *Szirmai P., Márkus B.G., Dóra B. et al.* // *Phys. Rev. B* 2017. V. 96. P. 075133.
19. *Tadyszak K., Scheibe B., Ostrowski A. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids* 2021. V. 151. P. 109898.
20. *Tadyszak K., Augustyniak-Jabłokow M.A., Więckowski A.B. et al.* // *Carbon* 2015. V. 94. P. 53-59.
21. *Ulyanov A.N., Quang H.D., Pismenova N.E. et al.* // *Solid State Commun.* 2012. V. 152. P. 1556.
22. *Augustyniak-Jabłokow M.A., Tadyszak K., Maćkowiak M., Lijewski S.* // *Chem. Phys. Lett.* 2013. V. 557. P. 118.