

О ВОЗМОЖНОМ ФЕРРОМАГНЕТИЗМЕ ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© 2023 г. В. П. Васильев^{a,*}, Е. Н. Кабачков^a, А. В. Куликов^a, Ю. Г. Морозов^b, Ю. М. Шульга^a

^aФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

^bИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка, 142432, Россия

*e-mail: vvp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.09.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Допированный азотом углеродный материал (ДАУМ) был синтезирован в результате размола смеси оксида графена и меламина в планетарной мельнице с шарами и корпусом из диоксида циркония. В спектре ЭПР ДАУМ помимо узкого сигнала при $g = 2.0034$ наблюдали широкий сигнал с $g = 2.08$. Исследование с помощью магнетометра показало, что предположительно ДАУМ является ферромагнетиком с намагниченностью насыщения при комнатной температуре приблизительно 0.02 эме/г и коэрцитивной силой 100 Э.

Ключевые слова: оксид графена, меламин, механохимия, ЭПР-спектроскопия, d^0 -ферромагнетизм

DOI: 10.31857/S0044453723040325, EDN: TJIVTW

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] был описан простой метод получения эффективного платинового катализатора реакции восстановления кислорода. Электрокатализатор был синтезирован твердофазным методом в планетарной шаровой мельнице в результате размола оксида графена и меламина без использования растворителей и высокотемпературной обработки. Из данных, полученных методами элементного анализа, РФЭС и ИК-спектроскопии сделан вывод о том, что высокая электрокаталитическая активность полученного материала определяется наличием на его поверхности достаточного количества атомов азота и хинонных групп [1, 2].

В настоящей работе описываются результаты изучения полученного материала методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и магнитометрии. Неожиданно оказалось, что, помимо характерного для материалов на основе оксида графена узкого ЭПР-сигнала с g -фактором 2.0034, в ЭПР-спектре присутствует достаточно интенсивный широкий сигнал с g -фактором 2.08. Изучение на вибрационном магнетометре показало, что исследуемый материал предположительно является ферромагнетиком с удельной намагниченностью насыщения 0.02 эме/г. Для аттестации образцов использовали метод

элементного анализа, ИК- и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графена (ОГ) был синтезирован с использованием модифицированного метода Хаммерса [3]. Химический состав: $C_8O_{4.6}H_{1.8}(H_2O)_{0.58}$, плотность ~ 1.2 г/см³. В качестве источника азота использовали меламин (ММ): $C_3N_6H_6$ (99.9%, BASFSE (Germany)).

Механохимическое воздействие на смесь ОГ/ММ проводили в планетарной мельнице “FRITZSCH pulverisette 6”. Материал размольной емкости и шаров – ZrO_2 , внутренний диаметр размольной емкости 65 мм, объем 85 мл, диаметр шаров 10 мм. Соотношение загружаемых реагентов 4 : 1 (ОГ/ММ), скорость вращения 400 об/мин, время размола 6 мин. После измельчения полученный порошок выдерживали 1 ч в нашатырном спирте, обрабатывали в ультразвуковой ванне, после чего центрифугировали и промывали водой 4 раза для удаления остатков меламина.

Элементный анализ образцов, предварительно дегазированных в токе аргона при температуре 80°C в течение 30 мин, проводили на CHNS-анализаторе Vario Microcube (Elementar GmbH, Ханна, Германия).

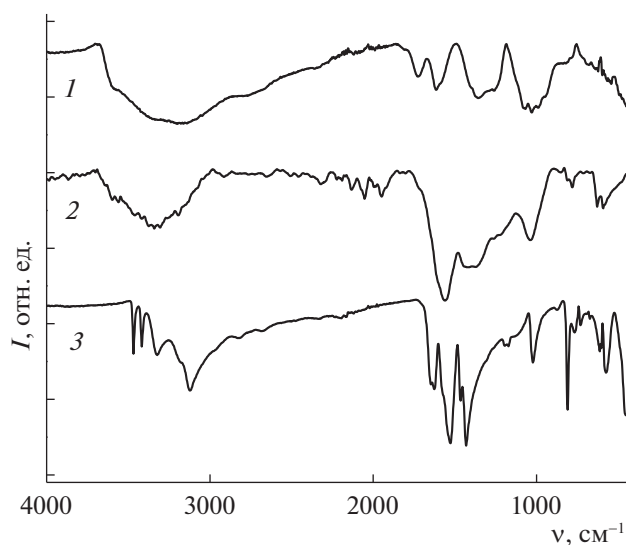


Рис. 1. ИК-спектры оксида графена (1), ДАУМ (2) и меламина (3).

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения пленок в диапазоне от 450 до 4000 см^{-1} были получены с использованием Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum Two (Перкин-Эльмер, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения UATR на основе кристалла алмаза.

Спектры ЭПР порошков регистрировались при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре Bruker Elexsys II E 500 и радиоспектрометре SE/X 2544 (Radiopan, Poznan). Число спинов N и g -фактор определяли с помощью пакета программ Херг. Для проверки правильности этих процедур использовали навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и образец ДФПГ с g -фактором 2.0036. Точность определения концентрации $\pm 15\%$.

РФЭС-спектры получены с использованием электронного спектрометра для химического анализа Specs RHOIBOS 150 MCD. При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 2×10^{-10} Торр, рентгеновская трубка с магнeвым анодом ($\text{MgK}\alpha$ -излучение 1253.6 эВ), мощность источника составляла 225 Вт. Обзорный спектр низкого разрешения записывали в диапазоне 0–1000 эВ. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий с шагом 0.05 эВ.

Магнитные характеристики исследовали на вибрационном магнитометре M4500 (EG&G PARC, США) в магнитных полях до 10 кЭ при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Диамагнитный сигнал от ампулы из нейло-

на вычитался из полученных данных по полной намагниченности материала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК-спектры меламина, оксида графена и продукта механохимической обработки их смеси 4:1 (ДАУМ) показаны на рис. 1. Сравнивая спектры, мы видим, что ИК-спектр ДАУМ отличается от ИК-спектров исходных продуктов. В спектре ДАУМ отсутствуют полосы поглощения (ПП), обусловленные валентными колебаниями связей N–H, максимумы которых в спектре чистого меламина располагались при 3468, 3417, 3324 и 3121 см^{-1} . Исчезновение этих пиков можно трактовать как диссоциацию связей N–H, так и как полную потерю амино-групп при размоле. В то же время появление в спектре ДАУМ целого ряда ПП в области от 2350 до 1900 см^{-1} можно трактовать как свидетельство присутствия в этом образце циано-групп в разном окружении. Отметим, что ИК-спектры снимали в вакууме, поэтому проявление в этой области колебаний молекул CO_2 газовой фазы мы исключаем. Наконец, широкая ПП в диапазоне от 3670 до 3000 см^{-1} на спектре ДАУМ обусловлена, по-нашему мнению, в основном валентными колебаниями связей O–H, которые связаны между собой водородными связями, что и обуславливает такую ширину этой ПП. Однако, эта полуширина меньше таковой в случае спектра ОГ и сдвинута в сторону более высоких волновых чисел (3333 см^{-1} для ДАУМ и 3173 см^{-1} для ОГ). Это означает, что водородные связи в ДАУМ слабее водородных связей в оксиде графена.

Сравнивая спектр ДАУМ со спектром ОГ можно видеть, что ПП, обусловленная валентными колебаниями связей C=O, в случае спектра ДАУМ практически отсутствует. Далее, можно отметить существенное увеличение интенсивности ПП, связанной с запрещенными в ИК-спектре колебаниями двойных связей C=C.

Элементный состав исследуемых образцов рассчитывали с использованием аналитических линий обзорного РФЭС-спектра. Видно, что содержание кислорода в слое, анализируемого методом РФЭС, в случае ДАУМ заметно меньше таковой для образцов оксида графена (табл. 1). Концентрация углерода в образцах ДАУМ и рОГ увеличивается незначительно, всего на 2.4–2.5 ат. %, т.е. происходит частичное восстановление оксида графена в этих образцах (табл. 1). Как и следовало ожидать, в образце ДАУМ резко увеличилось содержание азота. Отметим здесь, что даже при длительном накоплении в спектрах РФЭС не были обнаружены пики, которые можно было бы идентифицировать как элементы группы железа (Fe, Co, Ni).

Таблица 1. Элементный состав (ат. %) исследуемых образцов, определенный по спектрам РФЭС

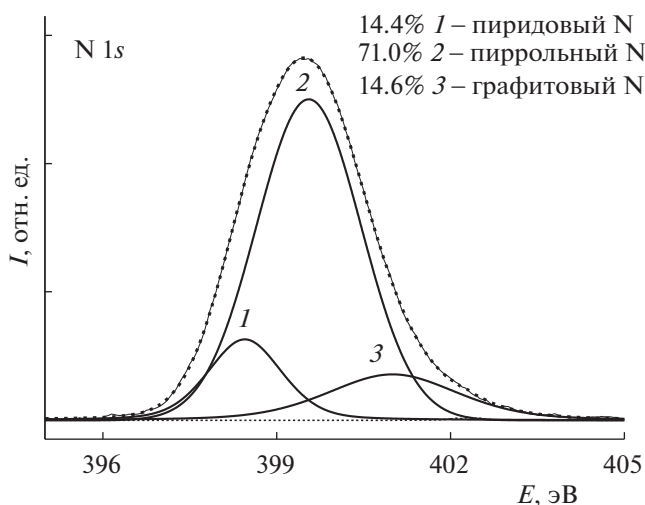
Образец	Элементы, ат. %			
	C	N	O	S
ОГ	74.3	0.3	23.5	1.9
рОГ (размол)	76.8	0.0	23.0	0.2
ДАУМ	76.7	5.5	17.4	0.4

Таблица 2. Данные ЭПР-исследования для образцов ОГ, рОГ и ДАУМ (исследование проведено при комнатной температуре)

Образец	<i>g</i> -фактор	ΔH , мТ	<i>N</i> , РС/г
ОГ	2.0048	0.17	5.4×10^{17}
рОГ	2.0027	0.25	5.5×10^{18}
ДАУМ	2.0034	0.39	6.2×10^{18}
ДАУМ*	2.08	74.0	2.0×10^{21}

Обозначения: ΔH – полуширина, *N* – число парамагнитных центров (РС), * – исследования в широком диапазоне магнитного поля.

Идентификация поверхностных азот-содержащих групп может быть проведена на основе анализа тонкой структуры линии спектра N1s. Согласно литературным данным (см. [4] и цитируемую там литературу) в РФЭС-спектрах углеродных материалов пиридиновый азот (N1) проявляется в диапазоне 398.0–399.3 эВ, пиррольный (N2) – в диапазоне 399.8–401.2 эВ. Отметим, что азот, входящий в состав amino- (399.1 [4]) и циано- (399.3 [4]) групп, также располагается в этой области, поэтому представляется затруднительным провести его четкую идентификацию.

**Рис. 2.** РФЭС-спектр N1s исследуемого образца ДАУМ и его декомпозиция на отдельные пики.

Пик центрального графитного азота (N4) располагается приблизительно при 401 эВ, а пик терминального графитного азота (N3) – при 402.3 эВ. Окисленный пиридиновый азот (N5) имеет пик при 402.8 эВ. Физически адсорбированному азоту N₂ соответствует пик при 404.7 эВ [4].

На спектре N1s ДАУМ (рис. 2) можно выделить три пика. Отнесение пиков, приводит к неожиданному заключению, что основной вклад в спектр N1s дают атомы азота пиррольных групп (N2).

В спектрах ЭПР сравниваемых образцов наблюдается один узкий сигнал (табл. 2). В то же время в спектре ДАУМ узкий пик с $g = 2.0034$ присутствует на фоне широкой линии с $g = 2.08$ (рис. 3). Природу узкого сигнала ЭПР для образцов оксида графена изучали во многих работах. В настоящее время можно считать установленным, что этот сигнал обусловлен как парамагнитными центрами, связанных с изолированными атомами углерода в сильно функционализированных областях оксида графена, так с делокализованными π -электронами ароматических доменов [5]. Сигнал от парамагнитных центров первого типа соответствует $g > 2.003$ и полуширине 0.25 мТ, сигнал от π -электронов более широкий (вплоть до 1.2 мТ) с $g = 2.002$. Полученные нами спектры ЭПР исходного и размолотого ОГ означают, что в исходном состоянии преобладают локализованные парамагнитные центры, а при размолу происходит сдвиг в сторону делокализованных состояний, о чем свидетельствует увеличение полуширины сигнала (табл. 2). В случае ДАУМ полуширина узкого сигнала также больше таковой в исходном ОГ. Происхождение широкого сигнала пока в литературе не описано.

Форм-фактор спектров близок к форм-фактору лоренцевой линии, что часто наблюдается для больших кластеров радикалов с близким расстоянием между ними (сильное обменное взаимодействие). Измеренная концентрация спинов (табл. 2) для образца ДАУМ составляет 6.2×10^{18} РС/г, что на порядок превышает концентрацию для образца ОГ (5.4×10^{17} РС/г) и примерно сопоставимо с концентрацией спинов для образца рОГ (5.5×10^{18} РС/г).

Кривые $\sigma(H)$ измерялись при двух температурах (80 и 300 К) при изменении магнитного поля от –10 до 10 кЭ с постоянной скоростью 1.2 кЭ/мин. В пределах погрешностей эксперимента при повышении температуры от 80 до 300 К намагнитченность при 10 кЭ уменьшилась приблизительно с 0.05 до 0.02 эме/г (рис. 4). Зависимость намагнитченности от поля для образца ДАУМ можно считать похожей на петлю гистерезиса ферромагнетика. Коэрцитивная сила составила около 100 Э.

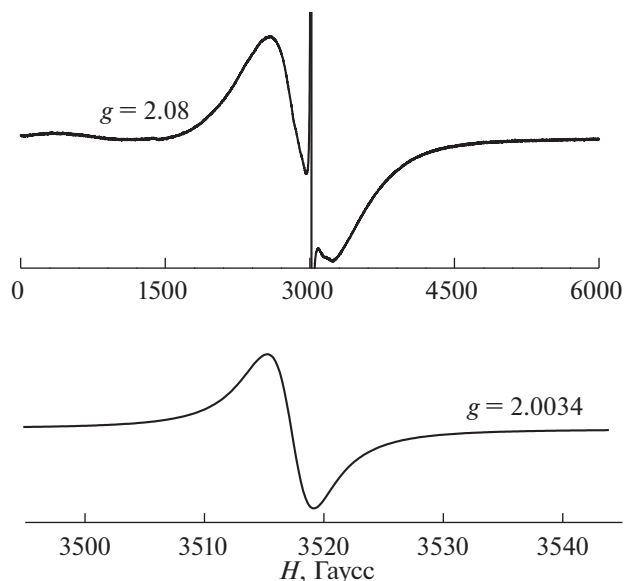


Рис. 3. Спектры ЭПР-порошка ДАУМ (вверху в широком диапазоне магнитного поля, внизу – в узком диапазоне, RT).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ферромагнетизм углеродных материалов часто можно объяснить примесью элементов группы железа, особенно если намагниченность насыщения невелика. Такой примесный ферромагнетизм в нашем случае мы исключаем, потому что все исходные образцы были немагнитными. Отметим, размол производили в мельнице, все детали которой, соприкасающиеся с исследуемы-

ми образцами, были изготовлены из немагнитного диоксида циркония. Более того, размол отдельно оксида графена и отдельно меламин не приводил к образованию веществ, которые даже предположительно можно было бы считать ферромагнитными. Предположительно ферромагнитные структуры возникали только в случае размолла смеси оксида графена – меламин. Один из таких образцов был тщательно проанализирован методом РФЭС, и в нем не были обнаружены примеси элементов группы железа.

О ферромагнетизме материалов, в которых отсутствуют d -электроны, ранее сообщалось неоднократно. Так, в работе Макаровой и др. [6] было описано возникновение ферромагнитного упорядочения при полимеризации C_{60} . В работе Антонова и др. [7] описан ферромагнетизм гидрофуллерита $C_{60}H_{24}$, который был получен при высоком давлении (0.6–3.0 ГПа). Ферромагнетизм при комнатной температуре в многослойном оксиде графена был экспериментально обнаружен Wang et al. [8]. Теоретическое обоснование ферромагнитного порядка в органических и углеродных материалах можно найти в работах Овчинникова [9–11]. В нашем случае появление особенностей предположительно ферромагнитного типа можно связать с допированием углеродного каркаса азотом по аналогии с [12].

Анализируя имеющиеся литературные данные по этой теме можно сделать вывод, что была проделана огромная экспериментальная работа по выявлению d^0 -ферромагнетизма в углеродных материалах разного происхождения. Были построены различные теоретические модели для

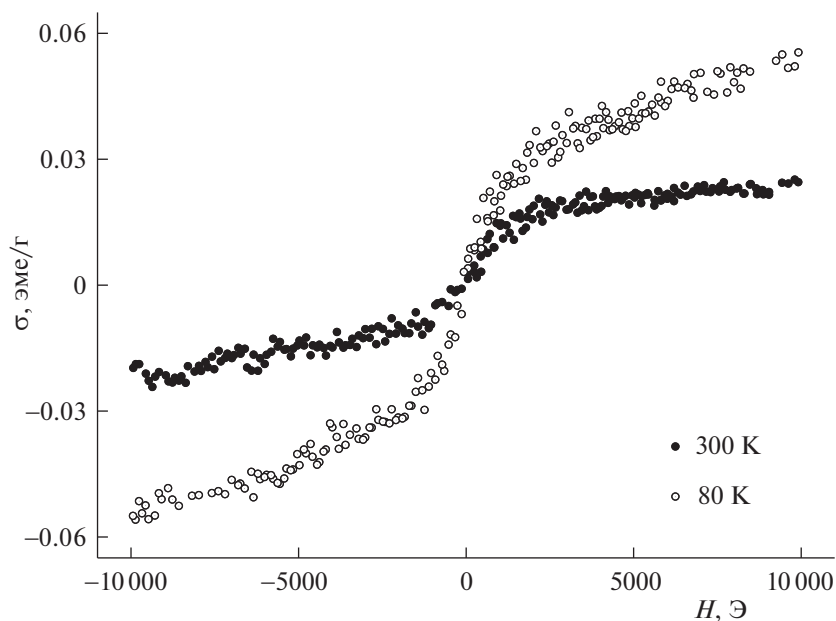


Рис. 4. Удельная намагниченность σ (эме/г) как функция магнитного поля H (Э).

объяснения данного феномена. Однако, несмотря на это, до сих пор появление ферромагнетизма в углеродных материалах можно считать неожиданным.

Исследование проведено в рамках государственного задания АААА-А19-119032690060-9. Работа выполнена с использованием аналитического оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ МС РАН и ИЦЧ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vasiliev V.P., Manzhos R.A., Krivenko A.G. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. P. 529.
2. *Vasiliev V.P., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al.* // *Materials.* 2022. V. 15. AID 821 (11p).
3. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 1339.
4. *Lazar P., Mach R., Otyepka M.* // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. P. 10695.
5. *Wang B., Fielding A.J., Robert A.W.* // *Ibid.* 2019. V. 123. P. 2556.
6. *Makarova T.L., Sundqvist B., Höhne R. et al.* // *Nature.* 2001. V. 413. P. 716.
7. *Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S. et al.* // *J. Alloy. Compd.* 2002. V. 330–332. P. 365.
8. *Wang Y., Huang Y., Song Y. et al.* // *Nano Letters.* 2009. V. 9. P. 220.
9. *Ovchinnikov A.A.* // *Dokl. (Proc.) Acad. Sci. USSR.* 1977. V. 236. P. 928.
10. *Ovchinnikov A.A.* // *Theor. Chim. Acta.* 1978. V. 47. P. 297.
11. *Ovchinnikov A.A., Shamovsky I.L.* // *J. Mol. Struct. (Theochem).* 1991. V. 83. P. 133.
12. *Wang Y., Guo Y., Wang Z. et al.* // *ACS Nano.* 2021. V. 15. P. 12069.