

УДК 541.64:543.422.27

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР К ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ МЕТАЛЛОСДЕРЖАЩИХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОВ

© 1993 г. С. П. Солововников, Л. М. Бронштейн, Т. П. Логинова, Е. Ш. Мирзоева,
О. Д. Лепенкина, П. М. Валецкий

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 28.04.92 г.

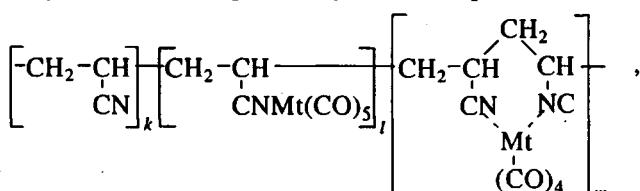
Методом ЭПР исследованы термообработанные металлокарбонильные полиакрилонитрилы, полученные на основе хром-, молибден- и вольфрамкарбонильных полиакрилонитрилов. Установлено, что при термостабилизации металлокарбонильных полиакрилов на воздухе (220°C, 13 ч) образуются окислы соответствующих металлов и парамагнитные центры, концентрация которых зависит от продолжительности прогревания. В результате карбонизации (980°C, аргон) наблюдается восстановление окислов металлов и исчезновение парамагнитных центров.

Технологическими стадиями получения углеродного материала из ПАН являются термостабилизация (200 - 300°C), карбонизация (700 - 1500°C) и графитизация (2500 - 3000°C). В результате первых двух операций ПАН из диэлектрика превращается в полупроводник [1].

Применение ЭПР к исследованию органических полупроводников обычно связано с решением вопроса о природе параметрических центров (ПМЦ) — являются ли они носителями заряда или локализованными центрами типа свободных радикалов.

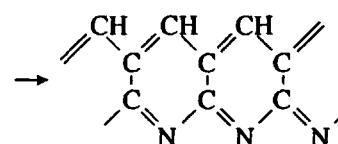
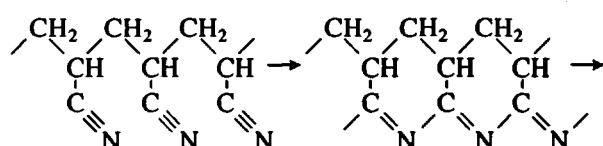
Известно, что полимеры с системой со-пряженных двойных связей, к которым могут быть отнесены и термостабилизованные ПАН, имеют в спектрах ЭПР узкие одиночные сигналы ($H = 5 - 15$ Гц) с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, соответствующие содержанию $10^{15} - 10^{19}$ неспаренных спинов на 1 г вещества [2 - 4]. Некоторые авторы считают, что интенсивность сигнала ЭПР и связанная с ней концентрация ПМЦ возрастают с увеличением цепи сопряжения [5].

Нами исследовались превращения в металлокарбонильных и исходных ПАН в процессе термостабилизации и карбонизации, также влияние соединений металлов на образование ПМЦ в этих процессах. Металлокарбонильные ПАН были синтезированы в результате взаимодействия гексакарбонилов металлов IVB группы с нитрильными группами ПАН [6, 7], при этом были получены полимеры следующего строения:



где $Mt = Cr, Mo, W$ (для $Cr m = 0$).

По имеющимся представлениям [8] при термостабилизации ПАН происходит взаимодействие соседних нитрильных групп и циклизация звеньев с частичной ароматизацией образующихся циклов.



В результате карбонизации осуществляется дальнейшая ароматизация циклов с образованием слоистых графитоподобных структур [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термостабилизацию проводили на воздухе при 220°C в течение различного времени, а карбонизацию – нагреванием термостабилизированного образца в аргоне при скорости подъема температуры 1 град/с до температур 700 - 980°C. УФ-спектры снимали на спектрофотометре "Specord M-40" в области 200 - 700 нм. Образцы готовили в виде пленок на кварцевых пластинках.

Спектры ЭПР регистрировали на приборе E-12 фирмы "Varian". Термостатирование образцов осуществляли с помощью потока газообразного азота, температура которого регулировалась и стабилизировалась с помощью либо

Таблица 1. Концентрация ПМЦ в металлокомплексах ПАН после термостабилизации на воздухе при 220°C

Образец, №	Соединение	Содержание металла в ПАН, мас. %	Концентрация ПМЦ с × 10 ¹⁹ (спин г) в образце после термолиза в течение определенного времени			
			1 ч	3 ч	11 ч	13 ч
1	ПАН	—	0.5	1.2	18.0	9.0
2	ПАН-Cr-1	1.2	0.4	1.3	5.0	5.0
3	ПАН-Cr-2	2.4	1.5	8.0	18.0	10.0
4	ПАН-Cr-3	5.7	80.0	120.0	100.0	80.0
5	ПАН-Mo	1.2	0.5	4.0	13.0	10.0
6	ПАН-W	7.4	1.7	5.0	10.0	7.0

прибора "Unipan 660", либо жидкого азота, заливаемого в кварцевый сосуд Дьюара.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты измерения концентрации ПМЦ в термостабилизованных образцах в различные моменты времени. Из них следует, что концентрация ПМЦ в образцах растет в зависимости от продолжительности прогревания и достигает максимума при 11 ч прогревания. Дальнейшее увеличение времени прогревания приводит к снижению концентрации ПМЦ. Если предположить, что концентрация ПМЦ связана только с числом сопряженных двойных связей, то подобная зависимость должна была бы наблюдаться и в УФ-спектрах. Однако при увеличении продолжительности прогревания до 13 ч в спектрах образцов наблюдается увеличение интенсивности в максимуме поглощения при 400 нм и смещение его в длинноволновую область, что в соответствии с работой [9] можно приписать увеличению числа и длины сопряженных последовательностей. Таким образом, сопряжение в системе нарастает и после 11 ч прогревания, а изменение концентрации ПМЦ, вероятно, определяется несколькими факторами.

Введение в исходный полимер карбонилов W и Mo практически не оказывается на концентрации ПМЦ. В хромокомплексах образцах наблюдается увеличение концентрации ПМЦ на 1 порядок при росте содержания хрома в ПАН от 1 до 5.7 мас. %. По данным ТГА, увеличение содержания хрома в полимере способствует понижению температуры начала термического разложения полимера. Возможно, увеличение концентрации ПМЦ с ростом содержания хрома обусловлено интенсификацией деструкционных процессов. Установлено, что при хранении образцов термостабилизованных ПАН на воздухе наблюдается уменьшение концентрации ПМЦ.

На основании этих данных можно сделать вывод, что возникающие при термолизе ПМЦ действительно стабилизируются системой полисопряжения, однако не столь высокая их устой-

чивость при хранении образцов, уменьшение концентрации ПМЦ в процессе термической стабилизации, особенности изменения полисопряжения в системе не позволяют установить строгую корреляцию между концентрацией ПМЦ и изменением цепи сопряжения.

Введение Mo и W практически не меняет спектральные характеристики термостабилизованных образцов. В них наблюдается насыщение сигналов ЭПР в зависимости от мощности СВЧ и соблюдаются закон Кюри при исследовании зависимости интенсивности сигнала ЭПР от температуры. Эти результаты означают, что регистрируемые методом ЭПР парамагнитные центры относятся, по-видимому, к свободным радикалам.

В случае термостабилизованных хромокомплексов ПАН имеются определенные особенности в регистрации спектра ЭПР. Наличие Cr₂O₃ в системе (широкий сигнал ЭПР H = 65 Гц)¹ существенно влияет на кривые зависимости интенсивности сигнала ЭПР парамагнитных центров от сверхвысокочастотной мощности. Можно предположить, что наличие диспергированных парамагнитных ионов Cr³⁺ в соседстве с ПМЦ снимает насыщение, характерное для указанных кривых в других образцах термостабилизованных ПАН.

Кроме того, для образца 4 (табл. 1) с высоким содержанием ПМЦ в величину сигнала ЭПР возможен вклад и носителей заряда, поскольку, как было показано, при увеличении содержания хрома в образцах наблюдается рост электропроводности. Так, для пленочного образца 3 (таблица) величина объемной электропроводности на 5 порядков, а при содержании хрома 3.5% – на 7 - 9 порядков выше по сравнению с электропроводностью недопированного ПАН. Электропроводность образца 4 не могла быть измерена, поскольку при содержании хрома больше 3.7% хромокомплексы полимеры теряют растворимость и не образуют пленок.

¹ Окислы молибдена и вольфрама не обнаруживаются методом ЭПР в термостабилизованных ПАН, так как эти соединения диамагнитны.

Дисперсность Cr_2O_3 в термостабилизированном образце ПАН проявляется в отличие температурной зависимости сигнала ЭПР ионов Cr^{3+} этого образца от аналогичной зависимости для кристаллической Cr_2O_3 , для которой точка Кюри (переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное) составляет 40°C [10]. В образцах термостабилизованных хромсодержащих ПАН понижение температуры вплоть до 77 K не приводит к исчезновению сигнала ЭПР Cr_2O_3 .

В этой связи возникает вопрос о критическом размере кристалла, при котором происходит нарушение антиферромагнитной упорядоченности спиновой системы. Если воспользоваться размерным критерием, основанным на принципе неопределенности и применявшимся к ферромагнитным кристаллам [11], то грубая оценка составит величину около 30 \AA .

Наиболее резкие изменения в сигнале ЭПР вызывает присутствие металлов в ПАН при карбонизации. В спектрах ЭПР образцов ПАН, полученных различными методами, после карбонизации имеются широкие одиночные линии с $H = 57\text{ E}$ и $H = 72\text{ E}$, интенсивность которых соответствует содержанию ПМЦ 3.5×10^{21} спин/г. Сигнал аналогичной ширины наблюдается в углеродном волокне промышленного производства. Понижение температуры образца до 77 K и нагревание его до 500 K демонстрирует слабую зависимость интенсивности сигнала от температуры. Меняется также ширина линии. Так, при 77 K ширина линии в спектрах ПАН составляет $19 - 32\text{ E}$ (для разных образцов). В этой связи возникают естественные вопросы о роли возможных примесей окислов металлов в исходном ПАН, об их восстановлении в процессе карбонизации и об их отношении к сигналу ЭПР конечного продукта. Определение микропримесей $\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ и Zn методом рентгенофлюоресцентного анализа показывает, что их содержание на $2 - 3$ порядка меньше числа неспаренных электронов, регистрируемых в исходном карбонизованном ПАН. Таким образом, есть основание считать, что природа ПМЦ та самая, что и природа ПМЦ в графите [12].

Отличие ЭПР карбонизованного ПАН от термостабилизированного состоит в отсутствии насыщения сигналов при увеличении сверхвысокочастотной мощности. Не придавая особого значения абсолютным величинам концентрации ПМЦ (точность определения не велика), следует обратить внимание на спектральные характеристики, описанные выше. Подобные спектральные особенности углеродных материалов связывают с полупроводниковыми свойствами [12]. Принято считать, что за сигнал ЭПР ответственны как локализованные ПМЦ, так и носители заряда.

Однако в металлоконтактных ПАН после карбонизации указанный сигнал исчезает. Исчезает также и сигнал Cr_2O_3 в хромсодержащих ПАН.

По всей видимости, в процессе карбонизации происходит восстановление окислов металлов, содержащихся в термостабилизированных образцах.

Сопоставление концентрации ПМЦ и количества металла ($10^{20} - 10^{21}$ атомов/г), при котором ПМЦ полностью исчезают, показывает, что указанные величины близки. В этой связи представляло интерес выяснить, как изменится картина, когда "концентрация" металла будет ниже концентрации ПМЦ. Нам неизвестна форма, в которой находятся атомы металлов (связаны ли они с матрицей или образуют кластеры), по этой причине понятие концентрации металлов условно.

Для случая Мо-содержащего образца при содержании ~0.1% был зарегистрирован узкий сигнал ($H = 3\text{ E}$), соответствующий содержанию ПМЦ 2×10^{19} спин/г. Сигнал не насыщается при увеличении мощности СВЧ и его интенсивность подчиняется закону Кюри. По сравнению с недопированным ПАН концентрация ПМЦ уменьшилась на 2 порядка, в то время как количество введенного металла составляло примерно одну десятую от исходного количества ПМЦ. Таким образом, наблюдается нарушение "стехиометрии" при взаимодействии ПМЦ с молибденом.

При допировании щелочными металлами поликристаллического графита, в котором имеются как локализованные ПМЦ, так и носители заряда, обнаружено, что в первую очередь происходит изменение концентрации последних [12]. Аналогичная ситуация наблюдается и в данном случае, поскольку сигнал, регистрируемый при концентрации молибдена 0.1%, относится к локализованным ПМЦ. При больших количествах металла исчезают и локализованные ПМЦ.

Кластеры молибдена не должны были влиять на концентрацию носителей заряда ввиду разобщенности систем кластер-карбонизированный материал. По этой причине можно предположить, что резкое изменение концентрации носителей заряда вызывают не кластеры, а отдельные атомы, химически связанные с поликарбонатическими структурами карбонизованного ПАН.

Таким образом, на стадии термостабилизации образование сопряженных двойных связей сопровождается в первую очередь появлением свободных радикалов. Концентрация носителей заряда при этом невелика по сравнению с концентрацией свободных радикалов. С учетом особенностей хромсодержащих образцов такой вывод, видимо, верен как для допированных, так и для исходных ПАН.

При проведении карбонизации данное соотношение изменяется на обратное. При этом замечено увеличение поверхностной электропроводности на 4 - 5 порядков относительно объемной электропроводности термостабилизированных образцов. Любопытным фактом является нивели-

рование различий в проводимости допированных и исходных материалов. Это связывают с сокращением переходных областей между высокопроводящими ароматическими структурами; другой причиной может быть изменение природы носителей заряда. Если ПМЦ в исходном карбонизованном ПАН относятся к носителям заряда *p*-типа, то введение атомов металла может привести к появлению носителей того же *p*-типа, но связанных с металлом и обладающих совсем другими парамагнитными свойствами. Данное рассуждение имеет целью показать, что исчезновение сигнала ЭПР носителей заряда в допированных образцах не обязано в свою очередь вызывать уменьшение электропроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магрупов М.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 11. С. 2106.
2. Топчиев А.В., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 2. С. 312.
3. Власов Р.М., Гаспарян С.Н., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 1. С. 132.
4. Берлин А.А., Виноградов Г.А., Берлин Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 862.
5. Андреева О.А., Толпаров Ю.Н., Фирсов Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2279.
6. Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Лепендинова О.Л., Бахмутов В.А., Виноградова С.В. // Металлорган. химия. 1990. Т. 3. № 1. С. 160.
7. Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Дюмаева И.В., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Лепендинова О.Л., Виноградова С.В. // Металлорган. химия. 1990. Т. 3. № 2. С. 448.
8. Olive G.H., Olive S. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 51. P. 1.
9. Драпкин И.А., Розенштейн Л.Д., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 1. С. 197.
10. Trounson E.P., Bleil D.F., Wangsness R.K., Maxwell L.R. // Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 542.
11. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 803.
12. Mrozowski S. // Carbon. 1960. V. 3. N. 3. P. 305.

ESR Studies of Heat Treated Metal-Containing Polyacrylonitriles

S. P. Solodovnikov, L. M. Bronshtein, T. P. Loginova, E. M. Mirzoeva, O. L. Lependina, and P. M. Valetskii

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – Heat treated metal-containing polyacrylonitriles that were obtained in air (220°, 13 h) and based on chrome-, molybdenum-, and tungstencarbonyl polyacrylonitriles, were investigated using the ESR method. As a result of heat treatment, oxides of corresponding metals and paramagnetic centers appeared, whose concentration was dependent on the duration of heating. Subsequent carbonization (980°, argon) led to the reduction of metal oxides and to the disappearance of paramagnetic centers.