

# Сравнительное рентгеноабсорбционное исследование фторированных одностенных углеродных нанотрубок

© М.М. Бржезинская<sup>\*,\*\*</sup>, А.С. Виноградов<sup>\*</sup>, А.В. Крестинин<sup>\*\*\*</sup>,  
Г.И. Зверева<sup>\*\*\*</sup>, А.П. Харитонов<sup>\*\*\*\*</sup>, И.И. Кулакова<sup>\*\*\*\*\*</sup>

\* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

\*\* ALBA-CELLS,  
Barcelona, Spain

\*\*\* Институт проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

\*\*\*\* Филиал института энергетических проблем химической физики РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

\*\*\*\*\* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: Alexander.Vinogradov@pobox.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2009 г.)

В окончательной редакции 4 сентября 2009 г.)

С целью характеристики одностенных углеродных нанотрубок и их продуктов, образующихся в результате обработки трубок молекулярным фтором при температуре 190°C, измерены рентгеновские 1s-спектры поглощения атомов углерода и фтора для исходных и фторированных одностенных углеродных нанотрубок с различным содержанием фтора и реперного соединения — наноалмаза. Полученные спектры проанализированы на основе детального сравнения с измеренными ранее спектрами высокоупорядоченного пиролитического графита и фторированных многостенных углеродных нанотрубок, а также со спектром наноалмаза. Установлено, что результат фторирования одностенных и многостенных углеродных нанотрубок подобен и характеризуется присоединением атомов фтора к атомам углерода на боковой поверхности трубок с образованием  $\sigma(C-F)$ -связей за счет ковалентного смешивания валентных  $F2p$ - и  $C2p_z$ -электронных состояний.

Работа выполнена в рамках двухсторонней программы „Российско-Германская лаборатория БЭССИ“ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-02-16998 и 09-02-01278).

## 1. Введение

Уникальные механические, оптические, электрические свойства углеродных нанотрубок (carbon nanotubes — CNT) [1–3] делают возможным их использование при производстве электропроводящих полимеров и полимерных композитов высокой прочности [4], дисплеев с холодными эмиттерами тока [5], мембран и топливных ячеек [6], батарей и электрических конденсаторов сверхвысокой емкости [7]. Наиболее перспективными при этом представляются одностенные CNT (single-walled CNT—SWCNT). Однако в то же время существует несколько причин, которые препятствуют широкому применению SWCNT. Наиболее существенными из них являются две. Это, во-первых, химическая инертность графена, образующего стенку CNT, что препятствует ее химической функционализации. И во-вторых, высокая поверхностная энергия SWCNT, которая проявляется в сильном ван-дер-ваальсовом взаимодействии между ними. В результате этого чистые SWCNT легко агрегируются с образованием тяжей (пучков) из десятков и сотен SWCNT. Стабилизировать дисперсное состояние SWCNT с одновременным разделением тяжей на отдельные SWCNT можно с помощью

физической адсорбции поверхностно-активных молекул на их поверхности или присоединением к поверхности SWCNT функциональных групп (другими словами функционализацией) [8]. Фторирование является одним из наиболее универсальных способов активирования поверхности SWCNT для их последующей функционализации.

Margrave с сотрудниками [9] впервые показал, что графеновый слой, образующий стенку SWCNT, химически активируется присоединением к нему атомов фтора вплоть до стехиометрии  $CF_x$  ( $x \sim 0.5$ ) без разрушения структуры нанотрубки. В газообразном фторе эта реакция идет при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  и может стать основой промышленной технологии получения химически модифицированных SWCNT. Стоит заметить, что в настоящее время не известно ни одной другой реакции, которая позволяла бы химически активировать стенку SWCNT в достаточно мягких условиях без ее разрушения.

Подбор условий фторирования, необходимых для заданного изначально и контролируемого процесса перестройки электронной структуры CNT, до сегодняшнего дня является наиболее актуальной задачей химии углеродных наноматериалов. Различные спектроскопиче-

ские методики используются для получения детальной информации об изменении электронной подсистемы CNT в результате фторирования, сопровождающегося химическим связыванием между атомами углерода и фтора. В предыдущей работе мы продемонстрировали перспективность использования метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии, или NEXAFS (near-edge X-ray absorption fine structure)-спектроскопии, для характеристики продуктов функционализации на примере исследования фторированных многостенных CNT (multi-walled CNT—MWCNT) [10,11]. Настоящая работа представляет собой продолжение начатых исследований фторированных углеродных наноструктур. Ее задачей являлось применение развитой для MWCNT идеологии анализа ближней тонкой структуры (БТС) рентгеновских спектров поглощения углерода и фтора для получения информации о влиянии условий фторирования на атомное и электронное строение SWCNT, фторированных при существенно более низких температурах, нежели исследованные ранее F-MWCNT.

## 2. Экспериментальная часть

SWCNT были синтезированы электродуговым методом с использованием никель-иттриевого катализатора. Первичные продукты конденсации, содержащие 15–20 wt.% SWCNT, очищались от аморфного углерода и металла-катализатора многократным окислением на воздухе при температурах до 550°C, чередуемым с промывкой в соляной кислоте [12]. В результате очистки были получены нанотрубки в виде SWCNT-порошка с содержанием основного вещества около 80–85 wt.%. Очищенные нанотрубки имели узкое распределение по диаметру около среднего значения 1.5 nm и находились в SWCNT-порошке в сильно агрегированном состоянии в виде тяжёлых, пленок-микросталлов и ковров, имеющих поликристаллическую структуру [13]. Диспергирование SWCNT-порошка в водном растворе поверхностно-активного вещества позволяет методом седиментации отделить основную примесь, состоящую из крупных графитовых частиц от нанотрубок. Таким образом получались SWCNT высокой чистоты в виде бумаги (SWCNT-бумага) с содержанием основного вещества более 98–99 wt.% и небольшой примесью ультрадисперсных частиц графитизированной сажи размером менее 20 nm. Прямое фторирование проводилось в реакторе из нержавеющей стали при статических условиях. Образец SWCNT в алюминиевой лодочке помещался в реактор, который вакуумировался при комнатной температуре до давления остаточных паров  $\sim 10^{-1}$  mbar. Затем в реактор при комнатной температуре вводился неразбавленный молекулярный фтор до давления 0.8 bar и реактор нагревался в течение 1 h до необходимой температуры 190°C. После этого образец выдерживался при заданной температуре еще 4 h.

По окончании фторирования реактор вакуумировался. Содержание фтора определялось по привесу образца и составляло 35 и 40%.

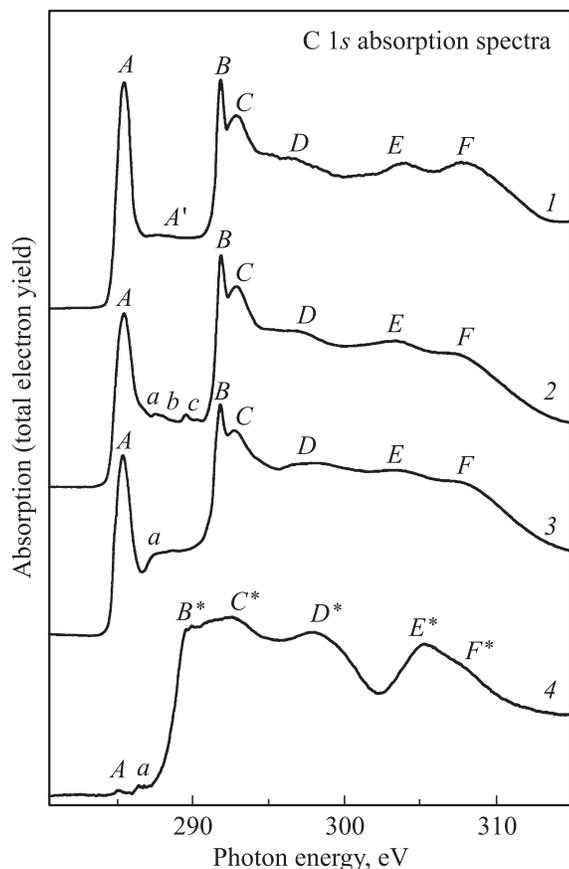
В качестве образца с алмазной структурой был взят наноалмаз детонационного синтеза из смеси тротил:гексоген, приобретенный в ФГУП „СКТБ „Технолог“ (Санкт-Петербург) [14]. По данным производителя содержание в нем алмазного (трудно окисляемого) углерода  $C_d$  — 98.75%, неалмазного (легко окисляемого)  $C_{nd}$  — 0.8%, зольный остаток (несгораемые примеси) составлял 0.45%. Наноалмаз представлял собой серый порошок с размером агрегированных частиц  $< 100 \mu\text{m}$  и удельной поверхностью  $S_{sp} = 284 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Функциональный покров алмазных частиц был сформирован в процессе очистки его разбавленной азотной кислотой. Дополнительно образец наноалмаза был охарактеризован методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры наноалмазного порошка, запрессованного в таблетках с KBr, регистрировались на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием IR-200 Thermo Nicolet (МГУ), разрешение составляло  $4 \text{ cm}^{-1}$  при числе сканов 32. В результате было установлено, что на поверхности наноалмазных частиц присутствуют различные функциональные группы: гидроксильные (изолированные и связанные водородными связями), гидридные, карбонильные, карбоксильные, эфирные и др.

Исследования 1s-спектров поглощения атомов углерода и фтора для исходных и фторированных SWCNT были выполнены с использованием оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения для специализированного электронного накопителя БЭССИ II (Берлин) [15]. Детали подготовки образцов описаны в нашей предыдущей работе [10].

БТС спектров поглощения была получена путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [16,17] в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. В процессе измерений заметных эффектов зарядки образцов не наблюдалось. Энергетическое разрешение  $\Delta E$  монохроматора в области F1s-края поглощения (энергия квантов  $\sim 680 \text{ eV}$ ) и C1s-края поглощения ( $\sim 285 \text{ eV}$ ) составляло примерно 150 и 70 meV соответственно. Энергия фотонов в области тонкой структуры исследуемых спектров поглощения фтора и углерода калибровалась по известному из литературы энергетическому положению первого узкого пика в F1s-спектре поглощения  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  (683.9 eV [18]) и C1s-спектре поглощения НОРГ (285.45 eV [19]). Спектры фотоэмиссии для C1s- и F1s-уровней во фторированных нанотрубках, необходимые для рассмотрения полученных спектров поглощения в единой энергетической шкале, были измерены с полным энергетическим разрешением 0.5 eV при энергии возбуждающих квантов 1030 eV.

### 3. Результаты и обсуждение

Полученные СК(1s)-спектры поглощения исходных SWCNT и наноалмаза приведены на рис. 1 вместе со спектрами MWCNT и кристалла пирогрфита HOPG, измеренными ранее в тех же экспериментальных условиях [10,11]. Для сравнения интенсивности элементов тонкой структуры в разных спектрах последние нормированы на одинаковый уровень непрерывного C1s-поглощения при энергии квантов 315 eV. Прежде всего отметим, что C1s-спектр исходных SWCNT (кривая 3) по числу деталей тонкой структуры A–F и их энергетическим положениям в целом неплохо согласуется со спектрами, измеренными ранее [20–24]. Аналогичное соответствие тонкой структуры наблюдается и при сравнении спектра исходных SWCNT (кривая 3) со спектрами HOPG (кривая 1) и MWCNT (кривая 2). Такое совпадение спектров указывает в первую очередь на высокое качество атомного строения использованных SWCNT и отсутствие в образцах заметной примеси от аморфной и других возможных углеродных фаз. Кроме того, этот экспериментальный факт с очевидностью свидетельствует об определяющей роли



**Рис. 1.** Близкая тонкая структура C1s-спектров поглощения кристалла HOPG (1), MWCNT (2), SWCNT (3) и наноалмаза (4). Спектры нормированы на величину интенсивности непрерывного поглощения при энергии квантов 315 eV.

одного графенового слоя в формировании структуры 1s-спектров поглощения атомов углерода в HOPG, MWCNT и SWCNT [10,11,25], а также подтверждает предположение о слабой зависимости структуры зоны проводимости одностенных трубок от их кривизны [26]. В рамках этих представлений пики A и B–C в спектре HOPG связаны с дипольно-разрешенными переходами 1s-электронов атома углерода в свободные состояния  $\pi$ - и  $\sigma$ -симметрии зоны проводимости, которые формируются из  $\pi 2p_z$ - и  $\sigma 2p_{x,y}$ -состояний атомов углерода, ориентированных соответственно перпендикулярно и параллельно плоскости углеродного слоя (графена). Данные состояния, в значительной степени связанные со свободными электронными состояниями отдельных атомов углерода, по существу являются квазимолекулярными, поскольку подобны состояниям молекулы бензола  $C_6H_6$  и, как следствие этого, локализованы в основном в пределах одного углеродного гексагона [10,27]. Широкая полоса A', определяющая высокий уровень интенсивности непрерывного поглощения между резонансами A и B, связана с электронными переходами в свободные состояния  $\pi$ -типа, которые более делокализованы в графеновом слое, нежели состояние, ответственное за  $\pi$ -резонанс A. Широкие полосы поглощения D–F отражают электронные переходы в свободные  $\sigma$ -состояния зоны проводимости графита, связанные с взаимодействием углеродных гексагонов в графеновом слое.

При более детальном рассмотрении спектров обнаруживаются небольшие различия в спектрах нанотрубок и HOPG, а также между спектрами SWCNT и MWCNT. Эти различия в основном касаются деталей структуры в ее низкоэнергетической части в области энергий квантов 284–295 eV. Так, при переходе от спектров кристалла пирогрфита к спектрам трубок наблюдается уширение спектральных полос, различное в случае одно- и многостенных нанотрубок. Это наиболее четко проявляется в случае  $\pi$ -полосы A: ее ширина на полувысоте увеличивается от 1.15 до 1.3 eV при переходе от HOPG к SWCNT и до 1.45 eV при переходе к MWCNT. Кроме того, в спектрах SWCNT и MWCNT между полосами поглощения A и B–C дополнительно появляются слабые полосы a и a, b, c соответственно.

Наблюдаемое уширение  $\pi$ -полосы A в спектре углерода при переходе от HOPG к CNT естественно связывать с расщеплением  $\pi 2p_z$ -подзоны проводимости графита в результате понижения локальной симметрии для атомов углерода в нанотрубках при искривлении плоских графеновых слоев. Однако в этом случае следовало бы ожидать большего уширения полосы A в случае одностенных нанотрубок, поскольку диаметры SWCNT ( $\sim 1.5$  nm) на порядок меньше, чем диаметры MWCNT ( $\sim 20$ –50 nm). В действительности же, как было указано выше, имеет место обратная ситуация.

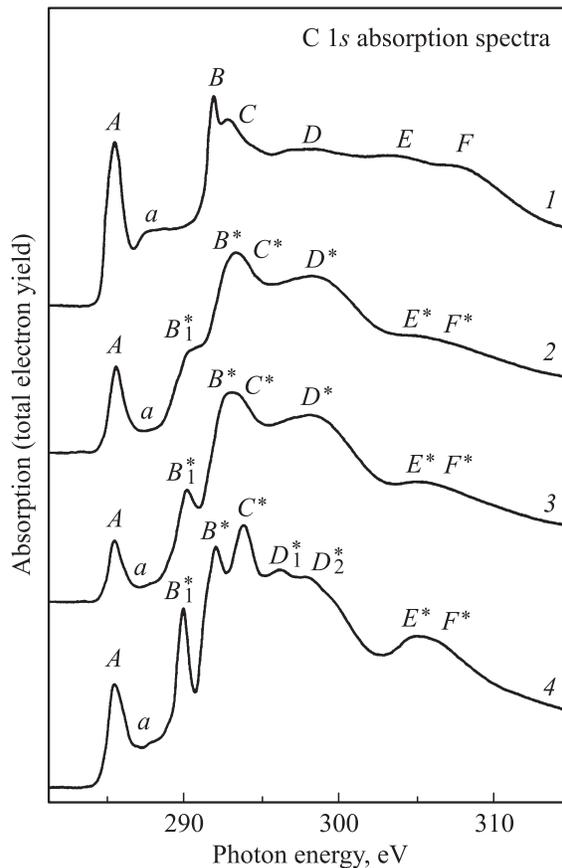
При объяснении обнаруженных различий необходимо также учитывать, что обсуждаемые спектры трубок есть результат усреднения спектров для большого числа отдельных SWCNT в тяжках или MWCNT в пределах

области, которая определяется размером фокусного пятна на  $0.2 \times 0.1$  mm на образце и глубиной зондирования образца (15–20 nm) при использовании методики полного электронного выхода для регистрации  $C1s$ -спектров поглощения [28]. В этом случае заметный дополнительный вклад в уширение  $\pi$ -полосы  $A$  может вносить разброс энергий переходов  $C1s$ -электронов в свободные электронные состояния  $\pi$ -симметрии, обусловленный различиями химического состояния атомов углерода в разных трубках или разных частях отдельных трубок. Тогда экспериментальный факт большего уширения  $\pi$ -полосы  $A$  в спектре MWCNT можно связывать с тем, что химическое состояние атомов углерода в многостенных нанотрубках варьируется в более широких пределах, нежели в одностенных. Причинами этого могут быть, например, большой разброс в размерах (диаметрах трубок) и повышенная дефектность многостенных трубок в сравнении с одностенными. Вполне возможно также, что именно более высокая степень упорядоченности атомов углерода и их химического состояния в тяжках одностенных нанотрубок обуславливает достаточно высокую энергию взаимодействия между отдельными SWCNT в тяжках — порядка 0.5 eV на 1 nm длины [29].

В свою очередь появление слабых дополнительных структур  $a$  и  $a, b, c$  между  $\pi$ - и  $\sigma$ -резонансами в спектре нанотрубок обычно связывается с переходами  $C1s$ -электронов в свободные  $2p$ -состояния атомов углерода на участках поверхности нанотрубок, окисированных в процессе их синтеза [20,23]. На наличие небольшого количества кислорода в образцах SWCNT указывают и наши фотоэмиссионные данные [25]. Вполне возможно также, что обсуждаемые слабые структуры частично отражают абсорбционные  $1s-2p$ -переходы в атомах углерода на торцевых участках поверхности нанотрубок, имеющих фуллереноподобную структуру.

Наконец, поскольку измеренный  $C1s$ -спектр поглощения наноалмаза (рис. 1, кривая 4) используется в дальнейшем лишь в качестве реперного при анализе спектров фторированных нанотрубок, отметим здесь только факт его хорошего совпадения по общему виду со спектрами алмаза, известными из литературы [27,30]. Дополнительные очень слабые низкоэнергетические детали тонкой структуры  $A$  и  $a$  в представленном спектре наноалмаза отражают наличие в образце небольшого количества углеродных примесей.

При рассмотрении  $C1s$ -спектров поглощения фторированных SWCNT с близким содержанием фтора 35 и 40 wt.% (рис. 2, кривые 2 и 3) необходимо прежде всего отметить их подобие по общему виду, проявляющееся в совпадении числа деталей тонкой структуры и близости энергетических положений последних. Небольшое различие между этими спектрами состоит лишь в том, что полоса  $B_1^*$  немного лучше разрешена в спектре трубок с меньшим содержанием фтора. Вполне очевидно, что наблюдаемое соответствие тонкой структуры спектров двух образцов фторированных нанотрубок с близким содержанием фтора отражает подобие их атомного и



**Рис. 2.**  $C1s$ -спектры поглощения исходных (1) и фторированных SWCNT с содержанием фтора 40 (2) и 35 wt.% (3), а также MWCNT с содержанием фтора 39 wt.% (4). Все спектры нормированы на величину интенсивности непрерывного поглощения при энергии квантов 315 eV.

электронного строения и свидетельствует, таким образом, о воспроизводимости результатов фторирования SWCNT при использовании описанных выше условий процесса фторирования.

Сравнивая спектры поглощения фторированных и исходных SWCNT, замечаем, что их тонкая структура существенно различается. Действительно, при переходе от спектра исходных к спектрам фторированных нанотрубок в тонкой структуре в явном виде сохраняется только ослабленный  $\pi$ -резонанс  $A$ , тогда как все остальные детали  $B_1^*-F^*$  новые. Очевидно, что наблюдение в спектрах F-SWCNT наряду с новыми полосами поглощения полосы  $A$ , характерной для спектра исходных трубок, свидетельствует о неполном фторировании тяжелой одностенных нанотрубок в зондируемой области образца глубиной 15–20 nm. Вполне возможно, это связано с тем, что глубина фторирования тяжелой SWCNT при использовании описанных выше условий заметно меньше глубины зондирования в рассматриваемых спектрах поглощения.

Описанные выше изменения в тонкой структуре спектров поглощения углерода фторированных SWCNT в

значительной степени подобны изменениям, которые наблюдаются в структуре спектров фторированных многостенных нанотрубок (рис. 2, кривая 4) при переходе от спектра исходных MWCNT (рис. 1, кривая 2). Вместе с тем из рис. 2 хорошо видно, что при явном общем подобии спектры F-SWCNT (35 и 40 wt.% F) в сравнении со спектрами F-MWCNT (39 wt.% F) менее структурированы и демонстрируют более широкие абсорбционные полосы. При этом полосы  $B^*-C^*$  и  $D^*$  спектров F-SWCNT естественно рассматривать как результат слияния отдельных полос поглощения  $B^*$  и  $C^*$ ,  $D_1^*$  и  $D_2^*$  в спектрах F-MWCNT.

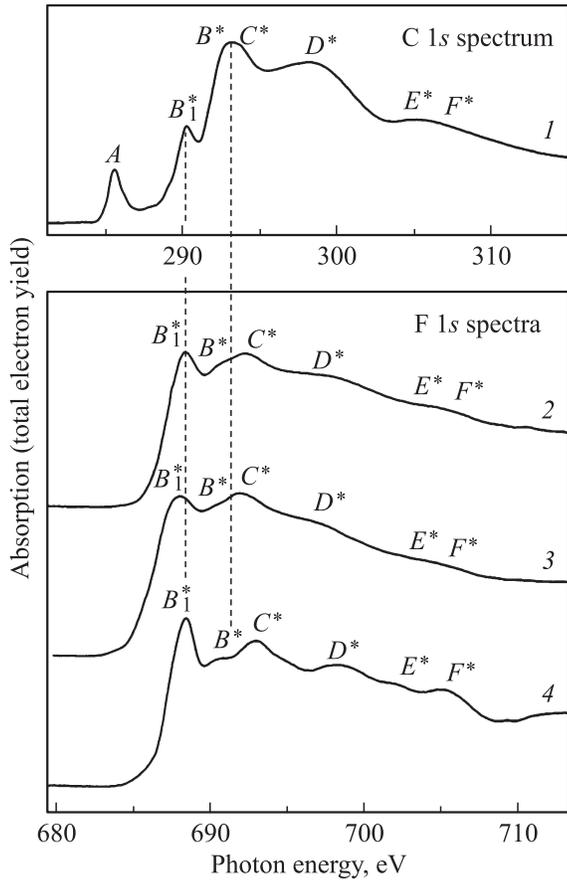
Несомненно, что все новые детали в спектрах F-SWCNT связаны с переходами  $C1s$ -электронов в свободные электронные состояния по крайней мере одной фторуглеродной фазы, которая образуется в результате химического связывания между атомами углерода и фтора при фторировании одностенных нанотрубок. Значительное сходство спектральной формы  $C1s$ -спектров F-SWCNT и F-MWCNT позволяет предполагать, что при фторировании одно- и многостенных нанотрубок формируются подобные фторуглеродные фазы. Другими словами, это означает, что фторирование SWCNT происходит, как и в случае многостенных трубок, в основном путем присоединения атомов фтора к атомам углерода на боковой поверхности трубок с образованием  $\sigma(C-F)$ -связей за счет ковалентного смешивания валентных  $F2p$ - и  $C2p_z$ - $\pi$ -электронных состояний без разрушения тубулярной структуры углеродных слоев [10,11]. Такое присоединение атомов фтора изменяет треугольную координацию атомов углерода в исходных нанотрубках на близкую к тетраэдрической во фторированных нанотрубках и возможно только при изменении  $sp^2$ -гибридизации валентных состояний атомов углерода в исходных трубках на  $sp^3$ -гибридизацию в F-SWCNT. Очевидно, что подобная перестройка атомной структуры нанотрубок будет сопровождаться гофрированием их боковых поверхностей. В пользу данного вывода свидетельствует и формирование в спектрах фторированных нанотрубок обособленной полосы  $E^*-F^*$ , характерной для  $C1s$ -спектра поглощения алмаза с тетраэдрической координацией атомов углерода. Последнее хорошо видно при непосредственном сравнении  $C1s$ -спектров поглощения фторированных нанотрубок (рис. 2) и спектра наноалмаза, приведенного на рис. 1 (кривая 4).

Вернемся к различиям между  $C1s$ -спектрами F-SWCNT и F-MWCNT, которые кратко могут быть охарактеризованы как значительное уширение и „замазывание“ деталей рельефной, хорошо разрешенной тонкой структуры спектра F-MWCNT при переходе к спектрам F-SWCNT при сохранении общего характера спектров. Предполагая формирование одной фторуглеродной фазы при фторировании одно- и многостенных нанотрубок, можно связывать наблюдаемые различия в спектрах с различной степенью структурного упорядочения формируемой фазы. Возможной причиной этого может быть различная температура фторирования

нанотрубок молекулярным фтором: 420 и 190°C в случае многостенных [10,11] и одностенных нанотрубок соответственно. Действительно, различия в структурной организации фторированных участков одностенных нанотрубок будут сопровождаться различиями в силе химического связывания атомов углерода и фтора и, как следствие, разбросом в зарядовом (химическом) состоянии последних. Это в свою очередь будет приводить к заметному разбросу энергий одинаковых электронных переходов и соответственно к уширению полос поглощения, а в ряде случаев и к уменьшению наблюдавшихся деталей тонкой структуры в спектрах поглощения.

Вполне возможно, однако, что природа обсуждаемых различий в  $C1s$ -спектрах поглощения F-SWCNT и F-MWCNT несколько более сложная, хотя и остается связанной с различиями в структурной организации фторированных участков нанотрубок. Заметим, что рассматриваемые спектры в случае F-MWCNT (с диаметрами  $\sim 20-50$  nm) вследствие достаточно большой глубины зондирования (15–20 nm) отражают основную (объемную) фторуглеродную фазу [11,31]. Она хорошо упорядочена благодаря сильному ковалентному связыванию между атомами углерода и фтора и доминирует в продуктах фторирования многостенных нанотрубок по сравнению с другой менее упорядоченной фазой — приповерхностной, наблюдаемой одновременно с основной фазой в пределах 2–3 верхних графеновых монослоев [11,31]. Эти фазы, выявленные для F-MWCNT, характеризуются химическим связыванием с различным электронным переносом между атомами углерода и фтора, что приводит к различию химического состояния атомов углерода в этих фазах. Принимая во внимание указанное выше, логично считать, что в случае одностенных трубок (с диаметрами  $\sim 1.5$  nm) подобные фазы будут сосуществовать во всех трубках тяжелой в пределах глубины фторирования, и, как следствие, в  $C1s$ -спектрах поглощения будут наблюдаться одновременно детали структуры обеих фаз. В таком случае „замазывание“ деталей тонкой структуры спектра F-MWCNT при переходе к спектрам F-SWCNT можно рассматривать как результат наложения друг на друга деталей структуры спектров двух фторуглеродных фаз, в которых атомы углерода находятся в разных химических состояниях. Заметим, что на возможность существования в диапазоне температур 200–250°C на боковой поверхности SWCNT двух фторных сверхрешеток, приводящих к образованию фторуглеродных фаз со стехиометрией  $C_4F$  и  $C_2F$ , указывают и теоретические расчеты [32].

Рассмотрим теперь  $1s$ -спектры поглощения атомов фтора в F-SWCNT (35 и 40 wt.% F), которые на рис. 3 приведены вместе с  $F1s$ -спектром поглощения F-MWCNT (39 wt.% F) и  $C1s$ -спектром поглощения F-SWCNT (35 wt.% F). При сравнении  $F1s$ -спектров поглощения фторированных SWCNT с близким содержанием фтора 35 и 40 wt.% (рис. 3, кривые 2 и 3) прежде



**Рис. 3.** Ближняя тонкая структура  $C1s$ -спектра поглощения F-SWCNT с содержанием фтора 35 wt.% (1) и  $F1s$ -спектров поглощения F-SWCNT с содержанием фтора 35 (2) и 40 wt.% (3), а также F-MWCNT с содержанием фтора 39 wt.% (4). Шкалы фотонных энергий спектров атомов фтора и углерода энергетически совмещены с использованием разности  $\Delta E (F1s - C1s) = 398.4 \text{ eV}$  между основными  $1s$ -уровнями атомов фтора и углерода для F-SWCNT с содержанием фтора 35 wt.% (кривые 1 и 2).

всего отмечаем их подобие, проявляющееся в совпадении числа деталей тонкой структуры и близости энергетических положений последних. Небольшое различие между этими спектрами состоит лишь в том, что тонкая структура немного лучше разрешена в спектре трубок с меньшим содержанием фтора: это наиболее четко видно при сравнении полос  $B_1^*$ . Наблюдаемое подобие  $F1s$ -спектров для двух образцов F-SWCNT наряду с рассмотренным выше сходством их  $C1s$ -спектров поглощения свидетельствует о подобии атомного и электронного строения исследованных F-SWCNT.

Для дальнейшего обсуждения принципиально важно, что  $F1s$ -спектры поглощения F-SWCNT, так же как и их  $C1s$ -спектры, по виду очень похожи на соответствующие спектры F-MWCNT (рис. 3, кривая 4). Основное отличие — спектры фтора для многостенных нанотрубок, как и в случае спектров углерода, лучше структурированы. Данное наблюдение служит подтверждением вывода,

сделанного выше при анализе  $C1s$ -спектров поглощения, о подобии основной ковалентной фторуглеродной фазы, формируемой при фторировании молекулярным фтором одно- и многостенных нанотрубок.

Обсуждаемые изменения в ковалентном связывании атома углерода при переходе от SWCNT к их фторированным аналогам находят свое отражение в изменении спектра занятых (валентных) и свободных электронных состояний сравниваемых систем. В этой связи представляется интересным охарактеризовать спектр свободных электронных состояний во фторированных образцах с помощью рентгеновских  $C1s$ - и  $F1s$ -спектров поглощения, которые благодаря дипольному характеру абсорбционных переходов передают энергетическое распределение свободных электронных состояний, построенных соответственно из  $2p$ -состояний атомов углерода и фтора. С этой целью спектры атомов углерода и фтора F-SWCNT (кривые 1 и 2) приведены на рис. 3 в шкалах фотонных энергий, которые совмещены с использованием энергетического расстояния  $\Delta E (F1s - C1s) = 398.4 \text{ eV}$  между основными  $1s$ -уровнями атомов фтора и углерода в данной системе. Энергетические положения основных уровней были измерены в рамках настоящей работы методом рентгеновской фотоэмиссии при энергии возбуждающих квантов  $1030 \text{ eV}$ .

При сравнении спектров хорошо видно, что оба спектра имеют структуру с близким числом и энергетическим положением ее основных деталей  $B_1^* - F^*$  (полоса A в спектре углерода связана с непрофторированными трубками). Вертикальные штриховые линии на рис. 3 подчеркивают близкое энергетическое положение полос  $B_1^*$  и  $B^* - C^*$  в спектрах поглощения атомов углерода и фтора в F-SWCNT и F-MWCNT. Такая корреляция сравниваемых спектров углерода и фтора F-SWCNT означает, что за основные детали в их тонкой структуре являются ответственными переходы  $1s$ -электронов углерода и фтора в свободные электронные состояния, сформированные из валентных  $C2p$ - и  $F2p$ -электронных состояний. Все это указывает на гибридный (ковалентный)  $F2p + C2p$ -характер свободных электронных состояний для рассматриваемых фторуглеродных систем, что вполне согласуется с выводом о  $sp^3$ -гибридизации валентных состояний атома углерода, который был сделан ранее на основе отдельного анализа спектров углерода и фтора.

#### 4. Заключение

С целью характеристики продуктов фторирования одностенных углеродных нанотрубок, обработанных молекулярным фтором при температуре  $190^\circ\text{C}$  в замкнутом объеме, с высоким энергетическим разрешением получены рентгеновские  $1s$ -спектры поглощения атомов углерода и фтора для F-SWCNT с различным содержанием фтора и реперного соединения — наноалмаза. Полученные спектры F-SWCNT проанализированы на основе

детального сравнения с измеренными ранее спектрами высокоупорядоченного пиролитического графита и фторированных многостенных углеродных нанотрубок, а также со спектром наноалмаза. Установлено, что продукты фторирования одностенных и многостенных углеродных нанотрубок подобны, несмотря на существенное различие температур, при которых осуществлялось их фторирование — 190 и 420°C соответственно. В обоих случаях атомы фтора присоединяются к атомам углерода на боковой поверхности трубок за счет формирования перпендикулярных  $\sigma$ (C–F)-связей валентными  $F2p$ - и  $C2p_z$ -электронными состояниями. Ковалентное присоединение атомов фтора сопровождается заменой  $sp^2$ -гибридизации валентных состояний и треугольной координации атомов углерода в исходных трубках на  $sp^3$ -гибридизацию и близкую к тетраэдрической координацию в F-SWCNT. Перестройка атомной структуры нанотрубок сопровождается гофрированием их боковых поверхностей без разрушения тубулярной структуры углеродных слоев. Вывод о ковалентном связывании атомов фтора и углерода подтверждается формированием в спектрах фторированных нанотрубок обособленной полосы, характерной для  $C1s$ -спектра поглощения алмаза с тетраэдрической координацией атомов углерода, а также корреляцией энергетических положений полос поглощения в спектрах углерода и фтора, которая указывает на гибридный (ковалентный)  $F2p + C2p$ -характер свободных электронных состояний для рассматриваемых фторуглеродных систем.

## Список литературы

- [1] S. Iijima. *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego (1996).
- [3] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London (1998).
- [4] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young. *Chem. Mater.* **12**, 1049 (2000).
- [5] B. Gao, G.Z. Yue, Q. Qui, Y. Cheng, H. Shimodu, L. Fleming, O. Zhou. *Adv. Mater.* **13**, 1770 (2001).
- [6] C. Wang, M. Waje, X. Wang, J.M. Tang, R.C. Haddon, Y. Yan. *Nano Lett.* **4**, 345 (2004).
- [7] C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M.S. Dresselhaus. *Science* **286**, 1127 (1999).
- [8] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon. *Science* **282**, 95 (1998).
- [9] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave. *Chem. Phys. Lett.* **296**, 188 (1998).
- [10] М.М. Бржезинская, Н.А. Виноградов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, Н.В. Полякова, А.С. Виноградов. *ФТТ* **50**, 565 (2008).
- [11] М.М. Brzhezinskaya, V.E. Muradyan, N.A. Vinogradov, A.B. Preobrajenski, W. Gudat, A.S. Vinogradov. *Phys. Rev. B* **79**, 155 439 (2009).
- [12] A.V. Krestinin, N.A. Kiselev, A.V. Raevskii, A.G. Ryabenko, D.N. Zakharov, G.I. Zvereva. *Eurasian Chem. Tech. J.* **5**, 7 (2003).
- [13] A.V. Krestinin, A.V. Raevskii, N.A. Kiselev, G.I. Zvereva, O.M. Zhigalina, O.I. Kolesova. *Chem. Phys. Lett.* **381**, 529 (2003).
- [14] В.Ю. Долматов. *Нанотехника* **1**, 56 (2008).
- [15] S.I. Fedoseenko, I.E. Iossifov, S.A. Gorovikov, J.-H. Schmidt, R. Follath, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, G. Kaindl. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **470**, 84 (2001).
- [16] А.П. Лукирский, И.А. Брытов. *ФТТ* **6**, 43 (1964).
- [17] W. Gudat, C. Kunz. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 169 (1972).
- [18] А.С. Виноградов, А.Ю. Духняков, В.М. Ипатов, Д.Е. Онопко, А.А. Павлычев, С.А. Титов. *ФТТ* **24**, 1417 (1982).
- [19] P.A. Brühwiler, A.J. Maxwell, C. Puglia, A. Nilsson, S. Andersson, N. Mårtensson. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 614 (1995).
- [20] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, M. Balasubramanian, D.A. Fisher, J.A. Misewich, S.S. Wong. *Chem. Commun.* **7**, 772 (2004).
- [21] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S. Sambasivan, D.A. Fischer, J.A. Misewich, S.S. Wong. *J. Phys. Chem. B* **109**, 8489 (2005).
- [22] T. Hemraj-Benny, S. Banerjee, S. Sambasivan, D.A. Fischer, G. Eres, A.A. Puzetzy, D.B. Geohegan, D.H. Lowndes, J.A. Misewich, S.S. Wong. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5038 (2006).
- [23] A. Kuznetsova, I. Popova, J.T. Yates, Jr., M.J. Bronikowski, C.B. Huffman, J. Liu, R.E. Smalley, H.H. Hwu, J.G. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10 699 (2001).
- [24] J. Schiessling, L. Kjeldgaard, F. Rohmund, L.K.L. Falk, E.E.B. Campbell, J. Nordgren, P.A. Brühwiler. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 6563 (2003).
- [25] А.В. Крестинин, А.П. Харитонов, Ю.М. Шульга, О.М. Жигалина, Е.И. Кнерельман, М. Dubois, М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.Б. Преображенский, Г.И. Зверева, М.Б. Кислов, В.М. Мартыненко, И.И. Коробов, Г.И. Давыдова, В.Г. Жигалина, Н.А. Киселев. *Рос. нантехнологии* **4**, 115 (2009).
- [26] *Carbon nanotubes* / Eds M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris. Springer-Verlag, Berlin (2000).
- [27] G. Comelli, J. Stöhr, C.J. Robinson, W. Jark. *Phys. Rev. B* **38**, 7511 (1988).
- [28] J.G. Chen. *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1 (1997).
- [29] D.A. Walters, M.J. Casavant, X.C. Qin, C.B. Huffman, P.J. Boul, L.M. Ericson, E.H. Haroz, M.J. O'Connell, K. Smith, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **338**, 14 (2001).
- [30] T.T. Fister, G.T. Seidler, J.J. Rehr, J.J. Kas, W.T. Elam, J.O. Cross, K.P. Nagle. *Phys. Rev. B* **75**, 174 106 (2007).
- [31] М.М. Бржезинская, Н.А. Виноградов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, R. Püttner, A.C. Виноградов, W. Gudat. *ФТТ* **51**, 9, 1846 (2009).
- [32] C.P. Ewels, G. Van Lier, J.-C. Charlier, M.I. Heggie, P.R. Briddon. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 216 103 (2006).