

PACS numbers: 61.05.Qr, 61.43.Gt, 81.05.Rm, 81.05.U-, 81.07.Bc, 81.16.Mk, 81.70.Pg

Приповерхневі зміни у поруватому вуглецевому матеріалі, ініційовані лазерним опроміненням

В. В. Трачевський, М. В. Беркешук*, Б. І. Рачій*, О. М. Трохименко**,
А. К. Мельник, Т. Л. Яценко

*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна*

**Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57,
76000 Івано-Франківськ, Україна*

***Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 62^а,
01033 Київ, Україна*

Досліджено стан поверхневих груп у поруватому вуглецевому матеріалі (ПВМ) та вплив лазерного опромінення на властивості груп і електронну підсистему ПВМ. Методом ЯМР виявлено різні типи поверхневих груп та досліджено їх вплив на йони електроліту в приповерхневій області. Виявлено розподіл поверхневих груп і колективізованих електронів між трьома станами (1:3:6), що відрізняються спектроскопічними характеристиками (ЯМР та ЕПР) і відповідають структурним елементам матриці (порам) різної розмірності. Лазерне опромінення призводить до зменшення різноманіття форм існування груп, як для вихідного, так і для легованого металами (Mn, Cr) ПВМ.

The state of surface groups in porous carbon material (PCM) and influence of laser irradiation on properties of these groups and on PCM electron subsystem are studied. Different types of surface groups are detected by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and their influence on electrolyte ions in a subsurface region is studied. As shown, the surface groups and collective unbound electrons can be found in three different states, which correlate as 1:3:6 and correspond to different structural elements (to pores of different dimensions). Laser irradiation leads to the reduction of variety of the group existence forms for both the initial PCM and the PCM alloyed with metals (Mn, Cr).

Исследовано состояние поверхностных групп в пористом углеродном материале (ПУМ) и влияние лазерного облучения на свойства групп и элек-

тронную подсистему ПУМ. Методом ЯМР обнаружены разные типы поверхностных групп и исследовано их влияние на ионы электролита в приповерхностной области. Обнаружено распределение поверхностных групп и коллективизированных электронов между тремя состояниями (1:3:6), которые отличаются спектроскопическими характеристиками (ЯМР та ЭПР) и соответствуют структурным элементам матрицы (порам) разной размерности. Лазерное облучение приводит к уменьшению многообразия форм существования групп, как для исходного, так и для легированного металлами (Mn, Cr) ПУМ.

Ключові слова: поруватий вуглецевий матеріал, поверхневі групи, лазерний вплив, ЯМР- та ЕПР-спектроскопія.

(Отримано 10 грудня 2008 р.)

1. ВСТУП

Поруваті матеріали завдяки своїм властивостям в останні роки стали предметом інтенсивних досліджень, а вивчення їх властивостей є самостійним науковим напрямком у фізиці конденсованих середовищ. Особливий інтерес викликають поруваті вуглецеві матеріали, які широко застосовуються в різних галузях промисловості [1–4], і по мірі розширення областей застосування зростають вимоги до їх параметрів. Наглядним прикладом такого застосування є формування електрод електрохімічних конденсаторів (ЕК), де ПВМ повинні мати відповідний для того чи іншого електроліту розподіл пор за розмірами, станом розвиненої поверхні, наявністю домішок і т.п. Тому, одержання ПВМ для електрод ЕК вимагає проведення додаткових технологічних операцій (хімічне оброблення [5], нагрівання в атмосфері інертних чи хімічно активних газів [6], легування металами з високою густиною електронних станів [7] і т.п.), які б забезпечили потрібні параметри. В цьому аспекті практично не досліджено вплив потужного лазерного опромінення на властивості модифікованого ПВМ. Такий вплив здатний перевести опромінену систему в сильнонерівноважний стан, що є передумовою структурної самоорганізації системи, зокрема перебудови фрактальної структури пор. Крім того, лазерне опромінення здатне стабілізувати стан розвиненої поверхні та істотно вплинути на перерозподіл легувальних домішок в ПВМ.

Мета роботи — встановити закономірності впливу лазерного опромінення на стан та поведінку поверхневих функціональних груп, дослідити зміни в електронній підсистемі, що ініційовані лазерним опроміненням, та поведінку водних розчинів електролітів в приповерхневій області ПВМ і взаємодію йонів електроліту з поверхневими групами різної функціональної належності.

2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктом дослідження є модифіковані ПВМ, одержані гідротермальним способом в закритому реакторі із рослинної сировини [8]. Які мають високорозвинену питому поверхню (від 800 до 1500 м²/г) та відповідний розподіл пор за розмірами [6]. Співвідношення між об'ємними долями ультрамікропор (< 0,7 нм), мікропор (0,7–2 нм), мезопор (2–20 нм) та макропор (> 20 нм) було близьким до 15:40:20:25.

Для дослідження еволюції характеристик нанопористого вуглецю безпосередньо в процесі перетворення вихідної сировини використовували результати, отримані за допомогою метод диференціально-термічної (ДТА) та термогравіметричної аналіз (ТГ), при спостереженні особливостей змін маси та температури некарбонізованих і карбонізованих матеріалів, спричинених нагріванням в інтервалі 300–1200 К досліджували у кисневому середовищі. ДТА і ТГ досліджуваних зразків масою 2 г проводили на дериватографі системи Паулік–Паулік–Ердей при швидкості нагрівання 10 К/хв.

Легування вуглецевих матриць металами проводили хемічною методою шляхом їх відновлення з солей за методикою описаною в [8]. Імобілізація Mn, Cr проводилось різними долями від 0,1 до 0,6 ваг.%. В результаті хемічного модифікування ПВМ відповідними металами одержували матеріал, що характеризувався підвищеними, в порівнянні з вихідним, електрохемічними параметрами.

Лазерне опромінення здійснювали імпульсами YAG:Nd лазера, що характеризувався наступними параметрами: тривалість імпульсу $\tau = 10$ нс, з частотою $f = 28\text{--}56$ Гц, густина енергії в імпульсі $E = 0,02\text{--}0,2$ Дж/см², довжина хвилі $\lambda = 1,06$ мкм, тривалість опромінення 1–10 хв.

Зміни електронної підсистеми ПВМ, легованих металами, визначали на спектрометрі ELEXSYS E-500 фірми BRUKER з одночасним контролем частоти в області 9800 МГц і напруженості магнетного поля при температурі 300 К.

Поведінку водних розчинів електролітів в поруватій структурі ПВМ визначали методою ЯМР на спектрометрі AVANCE400 фірми BRUKER. Використовували давач для зйомки рідких зразків з реалізацією одно- чи багатоімпульсної послідовностей в режимі накопичення відповідно на частотах 100,613 (¹³C), 28,915 (¹⁴N), 128,378 (¹¹B) МГц. Значення хемічних зсувів сигналів тетраметилсилану визначали відносно сигналів (¹³C) водних розчинів, нітрату амонію (¹⁴N) та борної кислоти (¹¹B). Зразки розміщували в ампулах діаметром 5 мм.

Лужне та кислотне титрування проводили за стандартною методикою [11].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Карбонізація і активація матеріялу рослинного походження в присутності пороутворювача (водяної пари) призводить до структурних перетворень вихідної матриці, в результаті чого формується поруватий матеріял із питомою поверхнею від 800 до 1500 м²/г та загальною поруватістю 50–70%. В залежності від структурних та функціональних особливостей рослинної сировини, в матеріялі формуються фрактальні угруповання у формі ланцюгів, сіток та тривимірних структур, які містять зв'язки С–С σ - та π -типу.

Аналіза кривих ДТА і ТГ показує, що для некарбонізованих матеріялів втрата маси внаслідок їх нагріву в інтервалі 300–1200 К становить 85–90% від загальної маси зразка (табл. 1). В інтервалі 400–420 К зменшення маси для даних зразків на 8–10% можна пояснити видаленням частини води, яка міститься у вихідному матеріялі. Про це свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА (рис. 1 а, крива 2), тобто відбувається додаткове вбирання теплоти на випаровування цієї води. Зменшення маси (приблизно 75–80%) (табл.

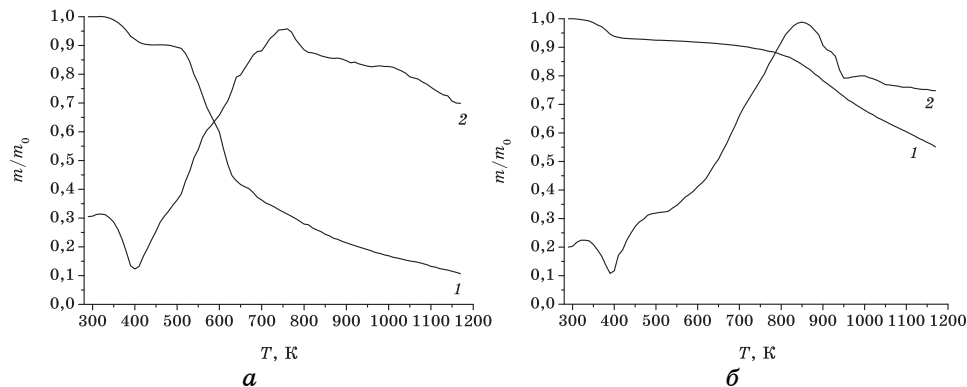
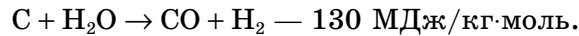


Рис. 1. Криві 1 — ТГ; 2 — ДТА для некарбонізованих (а) та карбонізованих (б) зразків.

ТАБЛИЦЯ 1. Втрата маси для некарбонізованих та карбонізованих зразків внаслідок їх нагрівання.

Температурний інтервал, К	Втрата маси зразків, %	
	Некарбонізований матеріял	Карбонізований матеріял
300–1200	85–90	40–45
300–400	7,5–8,5	5–7
510–1200	75–80	32–34

1) некарбонізованих матеріалів має місце в інтервалі 550–1200 К (рис. 1 а, крива 1). В інтервалі 500–1000 К відбувається виділення теплоти (рис. 1 а, крива 2); незважаючи на конкуруючий процес, при температурах 900–1000 К починається інтенсивне формування пор з перебігом реакції:



Найбільш ймовірно, що в цих умовах утворюються функціональні групи за участю кисню (ОН, СООН) і ендотермічний процес формування пор нездатний компенсувати теплоту, що видаляється при їх утворенні.

Аналіза даних ТГ і ДТА, одержаних для карбонізованих зразків, показує, що втрата їх маси внаслідок нагрівання в усьому досліджуваному температурному інтервалі становить приблизно 40–45% від їх загальної маси (табл. 1, рис. 1, б, крива 1).

Для зразків карбонізованих при температурах 400–420 К, втрата маси становить всього 5–7% (табл. 1) внаслідок видалення ще наявних форм води.

На відміну від вихідних матеріалів рослинного походження, різке зменшення маси карбонізованих матеріалів спостерігається при 720–770 К (рис. 1 б, крива 1) і становить приблизно 32–34% від їх загальної маси (табл. 1), що в 2 рази менше ніж у випадку некарбонізованих зразків. В інтервалі 440–1140 К (рис. 1 б, крива 2) відбувається виділення теплоти, яке ймовірно, пов'язане з окисненням і наступним газовиділенням за рахунок легких сполук. Екзотермічні ефекти, вказують на інтенсифікацію цих процесів при 500 К і 850 К.

Функціональні особливості рослинної сировини та температура і тиск при її карбонізації та активації в реакторі (автоклаві) можуть призвести до формування структур з фрагментами, здатними зв'язувати метали в комплекси. Підтвердженням існування кислотних груп є результат проведення лужного титрування матриці ПВМ.

Хід кривої титрування показує (рис. 2), що процес відбувається поетапно, і виявляється диференціація у виявленні кислотних властивостей карбоксильних груп, спряжених з електронною структурою та просторовою організацією фрагментів матриці в місцях їх іммобілізації (локалізації). Співвідношення між кількістю витраченого луку на кожному з етапів корелює зі співвідношенням відповідних станів карбоксильних груп. З рисунка 2 можна зробити висновки, що різні типи карбоксильних груп кількісно співвідносяться як 1:3:6.

Наявність і різноманіття поверхневих груп та особливості їх взаємодії з йонами електролітів визначалися методом ЯМР-спектроскопії.

Для з'ясування деталей у поведінці розчину електроліту на пове-

рхні вуглецевої матриці досліджено зміну параметрів ЯМР ядер ^{13}C , ^{14}N та ^{11}B розчинів поліфункціональних електролітів $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ та $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+\text{BF}_4^-$ у D_2O .

Розчини для вимірювань спектрів ЯМР мали одну і ту ж концентрацію, що дає можливість проводити кількісні оцінки результатів та коректне співставлення спектрів щодо перерозподілу компонент

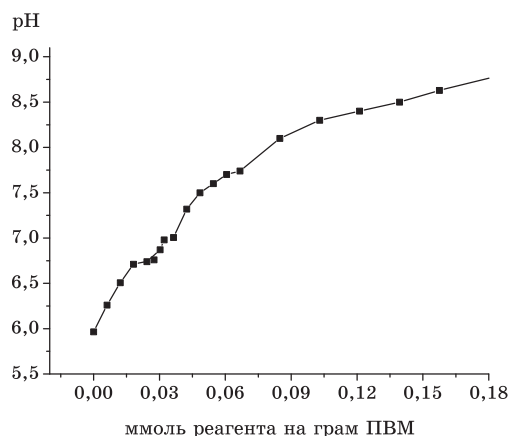


Рис. 2. Крива титрування матриці ПВМ 0,15 молярним розчином NaOH .

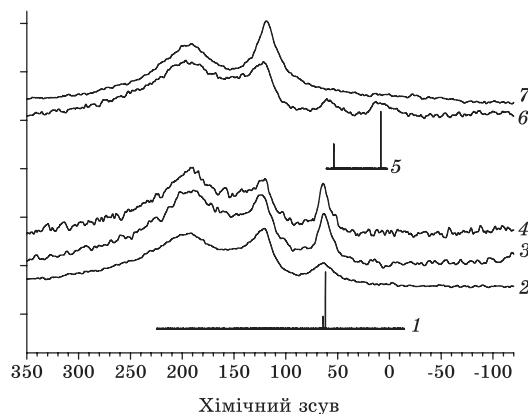


Рис. 3. Спектри ЯМР, зняті на ядрі ^{13}C : 1 — $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$; 2 — ПВМ + $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$; 3 — ПВМ + $\text{Mn} + [\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$; 4 — $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$; 5 — $[\text{N}(\text{CH}_2\text{OH})_4]^+\text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$; 6 — ПВМ + $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+\text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$; 7 — ПВМ + D_2O .

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри спектрів ЯМР вуглецевих композицій та модельних систем.

Зразок	¹³ C		¹⁴ N		¹¹ B	
	δ, м.д.	Δν, Гц	δ, м.д.	Δν, Гц	δ, м.д.	Δν, Гц
$[\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$	61,7	0,05	-315,9	8,8	—	—
	63,9	0,06	—	—	—	—
	62,7	19	-320	34	—	—
ПВМ + $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$	122,7	31	-307	4	—	—
	196,9	66	—	—	—	—
	63,1	13	322	35	—	—
ПВМ + $\text{Mn}^{2+} + [\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$	122,9	28	—	—	—	—
	195,1	68	—	—	—	—
	63,2	13	317	33	—	—
ПВМ + $\text{Mn}^{2+} + \text{Las} + [\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$	122,5	26	—	—	—	—
	192	70	—	—	—	—
	8,3	0,03	—	—	-4,5	0,6
$[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+ \text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$	53,7	0,01	—	—	-1,3	6
	7,7	26	—	—	—	—
	58,6	14	—	—	—	—
ПВМ + $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+ \text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$	120,6	18	—	—	—	—
	127,5	20	—	—	—	—
	183	36	—	—	—	—
	198	50	—	—	—	—
ПВМ + D_2O	118,5	28	—	—	—	—
	188,5	79	—	—	—	—

за станом. У спектрах ЯМР розчинів вихідних речовин спостерігаються характеристичні лінії (рис. 3, крива 1, 2; рис. 4, крива 1), відповідні параметри спектрів ЯМР наведено в табл. 2.

Зазвичай, при використанні методики зйомки спектрів ЯМР ядер ¹³C рідких зразків (рис. 3), сигнали ЯМР твердих тіл не спостерігаються в зв'язку з значним розширенням їх ліній. Звуження ліній спостерігається при підвищенні фрагментної чи молекулярної рухливості, що реалізується в приповерхневому шарі, який утворюється при взаємодії розчину з поверхнею твердого тіла. Дійсно, в

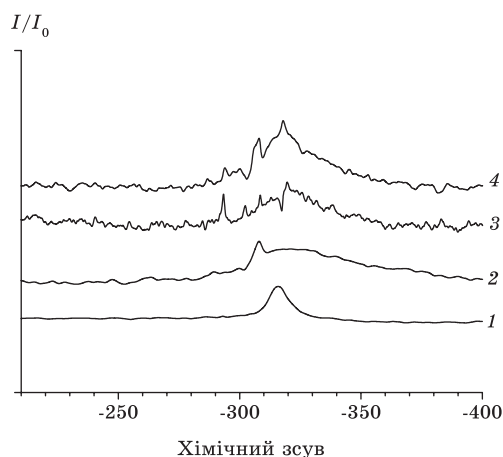
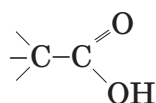
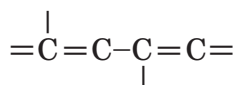


Рис. 4. Спектри ЯМР ^{14}N : 1 — $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$; 2 — ПВМ + $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$, 3 — ПВМ + Mn + $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$.

спектри ЯМР ^{13}C вихідної матриці ПВМ у D_2O спостерігаються 2 лінії, параметри яких наведені у табл. 2. Їх положення у співставленні зі спектрами еталонів дає підставу інтерпретувати їх як лінії вуглецю карбоксильних груп та ланцюгів із спряженими зв'язками вуглець–вуглець (існування ненасичених вуглецевмісних фрагментів, що характеризуються як σ - так і π -зв'язком):



Карбоксильні групи



Поліспряжені ланцюги

Спектри ЯМР ^{13}C композицій ПВМ + $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+ \text{BF}_4^- + \text{D}_2\text{O}$ характеризуються у порівнянні із спектрами вихідних компонент аналогічними змінами. Перш за все, факт розширення ліній свідчить про стеричні (просторові) ускладнення щодо реалізації ступенів свободи молекулярної рухливості. В утворених приповерхневих розчинах частково ефект розширення ліній є результатом впливу внутрішнього магнетного поля, яке створюють виявлені за даними ЕПР неспарені електрони [12]. Зміна хемічного зсуву ядер ^{13}C у фрагментах N–C свідчить про перерозподіл електронної густини між атомами азоту та алькільним фрагментом, а можливо і протійоном в утворюваних йонних асоціаціях.

Зміна значень хемічного зсуву у порівнянні з вихідним водним розчином $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4]^+ \text{BF}_4^-$ вказує на зміну природи асоціатів (йон-йонних, йон-молекулярних), у формуванні яких приймають участь катіони тетраетиламонію в приповерхневому шарі (рис. 3, криві 5, 6). Виявлення сигналу з параметрами $\delta = 7,7$ м.д. свідчить про різноманіття форм асоціювання та взаємодії в приповерхневому шарі. Ще одним підтвердженням структурування електролітичного приповерхневого шару є результат співставлення спектрів ЯМР ^{11}B вихідного розчину та композиції ПВМ + електроліт (рис. 4). Розширення лінії ^{11}B вказує на значне пониження симетрії аніону BF_4^- від тетраедра, яке можливе тільки при асоціації та структуруванні приповерхневого шару.

Зміна співвідношення амплітуд та ширин ліній спектрів ЯМР ^{13}C ПВМ + електроліт області $\delta = 127,5$ м.д. та області $\delta = 198$ м.д. свідчить про залучення як ланцюгів зі спряженими зв'язками, так і карбоксильних угруповань до структур, які формуються за участю електроліту в приповерхневому шарі. Проте, залучення до такої взаємодії неповне, бо розкладання лінії на окремі складові вказує, що існують фрагменти, які зберігають свої характеристики такими, як і в системі ПВМ + вода.

При контакті розчину електроліту $[\text{C}(\text{OCH}_3)_3 \text{NH}_3]^+ \text{Cl}^- + \text{D}_2\text{O}$ з поверхнею ПВМ також змінюється молекулярна рухливість катіонів електроліту (рис. 3, крива 1, 2). При переході до модифікованої манганом композиції лінія ЯМР ^{13}C $\delta = 62,7$ м.д. звужується.

Це може бути пов'язано з зменшенням концентрації парамагнетних центрів, що корелює із зміною інтенсивності сигналів ЕПР відповідних зразків. Зміна співвідношення інтегральних інтенсивностей ліній спектрів ЯМР ^{13}C модифікованих манганом зразків до та після імпульсного опромінення лазером може свідчити про зміну природи фрактальних приповерхневих ланцюгів, що підтверджується спектрами ЯМР на ^{14}N (рис. 4).

Відомо, що в умовах дії технологічних чинників можуть ініціюватися окисно-відновні процеси, формуватися дефекти структур і відбуватися гомолітичні розриви зв'язків, які у сукупності спричиняють формування зон локалізації неспарених електронів. Для виявлення зазначених ефектів нами було знято спектри ЕПР. Дійсно, в спектрах (рис. 5) спостерігається суперпозиція сигналів, параметри яких наведені в табл. 3.

Як видно із рис. 5, в спектрі ЕПР можна ідентифікувати три типи парамагнетних центрів. Виходячи з результатів елементної аналізи, які показують відсутність значного вмісту інших елементів крім вуглецю, кисню та водню, можна очікувати розподіл спінової гус-

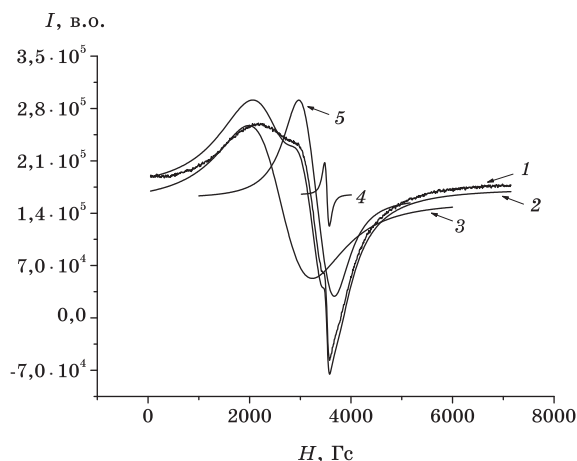


Рис. 5. Спектр ЕПР для вихідного ПВМ: 1 — експеримент; 2 — результат моделювання; 3, 4, 5 — колективізовані електрони.

тини між центрами, які сформовані в основному атомами вуглецю. Параметри ЕПР (g , ΔH) свідчать про існування колективізованих станів електронів [12].

Спектри ЕПР, зняті для ПВМ, легованого йонами мангану, вказують на наявність декількох типів парамагнетних центрів, які обумовлюють суперпозицію відповідних сигналів (рис. 6, табл. 3.)

Співставляючи параметри ЕПР різних валентних форм мангану з врахуванням умов зйомки та параметри сигналів ЕПР модифікованої матриці ідентифіковано існування Mn^{2+} з параметром $g = 1,999$. Решта форм є електронами, делокалізованими між фрагментами матриці різної природи. Оскільки з деякими припущеннями можна прийняти, що інтегральна інтенсивність лінії пропорційна кількості неспарених електронів відповідного типу, то частка неспарених електронів електронної оболонки Mn^{2+} незначна і складає менше 10% (табл. 3).

При імпульсному опроміненні лазером ПВМ, легованого манганом, відбувається перерозподіл електронів між їх різними станами. Частина електронів переходить із стану з $g = 3,9$ в стан $g = 6,0$, тобто зростає їх рухливість. Таким чином, лазерне опромінення понижує бар'єри, які перешкоджають переходу електронів з одного стану до іншого, тобто воно ініціює зшивання містків – каналів провідності.

Для оцінки коректності даного припущення було проведено кислотне титрування модифікованого манганом ПВМ до та після лазерного опромінення. Титрування, як і у випадку вихідного ПВМ (рис. 2), виявляє диференціацію кислотно-основних функціональних груп поверхні. Для ПВМ, легованого манганом, титрування відбувається в 3 етапи, що свідчить про існування трьох типів фун-

кціональних груп, які піддаються титруванню (рис. 7, а). Проте, після лазерного опромінення зменшується кількість етапів титрування, а отже і різноманіття форм існування груп, що титруються (рис. 7, а).

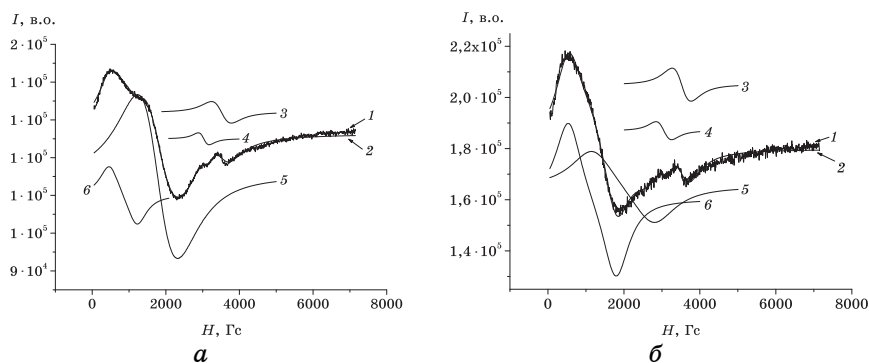


Рис. 6. Спектри ЕПР для ПВМ, модифікованого йонами Mn^{2+} до (а) та після (б) опромінення імпульсами лазера: 1 — експериментальний; 2 — результат моделювання; 3 — матриця Mn^{2+} , 4, 5, 6 — колективізовані електрони.

ТАБЛИЦЯ 3. Характеристики ЕПР-спектрів ПВМ.

Зразок	g	ΔH	$I/I_{\text{заг}}$	X^*
ПВМ	2,696	680,5989	0,58	e^*
	2,119	569,7772	0,4	e^{**}
	1,996	20,12962	0,02	e^{***}
ПВМ + 0,6% Mn^{2+}	8,328	770	0,13	e^*
	3,942	1070	0,79	e^{**}
	2,319	270	0,02	e^{***}
	1,999	480	0,06	Mn^{2+}
ПВМ + 0,6% Mn^{2+} + лазер	6,015	1260	0,49	e^*
	3,563	1650	0,38	e^{**}
	2,303	390	0,04	e^{***}
ПВМ + 0,4% Cr^{3+}	1,996	450	0,09	Mn^{2+}
	4,139	1800	0,62	e^*
	2,626	2240	0,379	e^{**}
ПВМ + 0,4% Cr^{3+} + лазер	1,987	116	0,001	Cr^{3+}
	2,093	675	0,999	e^*
	1,999	100	0,001	Cr^{3+}

* e^* , e^{**} , e^{***} — електрони, делокалізовані між центрами фрагментів матриці різної природи.

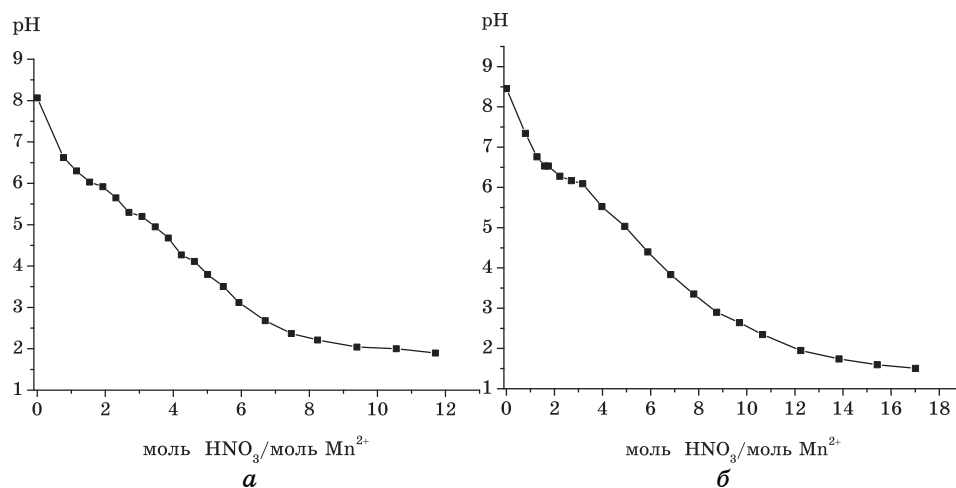


Рис. 7. Титрування ПВМ, модифікованого Mn до (а) та після (б) лазерного опромінення 0,1 молярним розчином HNO_3 .

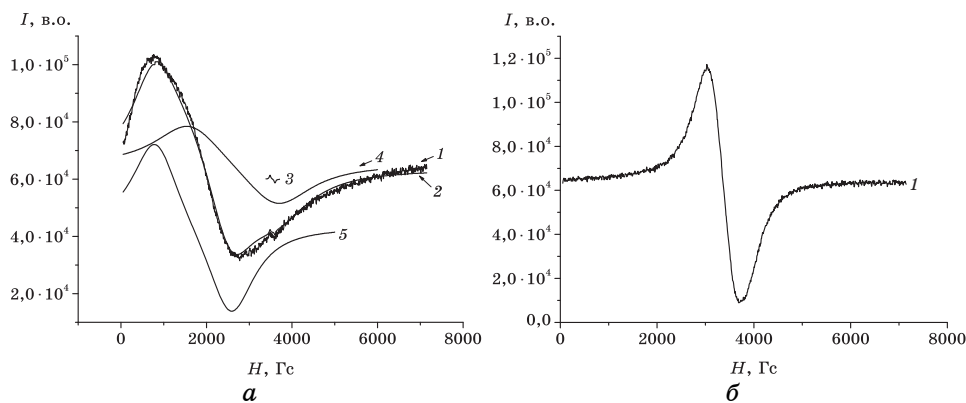


Рис. 8. Спектри ЕПР для ПВМ, модифікованого Cr до (а) та після (б) опромінення імпульсами лазера: 1 — експеримент; 2 — результат моделювання; 3 — Cr^{3+} ; 4, 5 — колективізовані електрони.

При цьому стан іонів мангану практично не змінюється. Тому можна припустити, що роль мангану зводиться до участі центрів його локалізації в процесах генерування колективізованих електронів.

Подібна ситуація спостерігається і при легуванні ПВМ йонами хрому. Частка інтегральної інтенсивності сигналу Cr^{3+} в загальній інтенсивності спектру ЕПР всіх неспарених електронів у системі складає менше 1% (рис. 8, а). Опромінення лазером переводить всі колективізовані електрони до одного стану, який характеризується

сигналом в спектрі ЕПР з параметрами $g = 2,09$, $\Delta H = 675$ (табл. 2). Проте, на відміну від зразка, леґованого манганом, дані параметри спектрів ЕПР свідчать про зменшення рухливості електронів. Аналіза форми лінії ЕПР показує, що реально спостережуваний сигнал являє собою суперпозицією сигналів домінуючих у системі делокалізованих електронів і неспарених електронів Cr^{3+} (рис. 8, б).

4. ВИСНОВКИ

На поверхні ПВМ ідентифіковано наявність трьох станів кислотних груп та трьох парамагнетних центрів неспарених колективізованих електронів, що відповідають різним структурним утворенням в матриці ПВМ, співвідношення між якими 1:3:6.

Внесок парамагнетних центрів неспарених електронів атомів Mn^{2+} та Cr^{3+} в структурі ПВМ складає менше 1%, і практично не змінюються під час лазерного опромінення. Роль металів зводиться до участі центрів їх локалізації в процесах генерування колективізованих електронів та зміни їх стану при лазерному опроміненні.

В результаті лазерного опромінення змінюється електронна підсистема ПВМ, леґованого манганом, в бік зростання рухливості електронів, що свідчить про усунення бар'єрів, які перешкоджають переходу електронів з одного стану в інший (ініціюється зшивання містків).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Е. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers: 1999).
2. А. П. Шпак, І. М. Будзуляк, М. В. Беркещук, *Отримання та модифікація нанопористого вуглецю для молекулярних накопичувачів електричної енергії* (Київ: ІФМ НАН України: 2006).
3. В. В. Стрелко, Н. Т. Картель, Л. Н. Бабанская, *Науч.-практ. конф. «Углеродные материалы из нефтяного и каменноугольного сырья»* (Новокузнецк: 1994), с. 43.
4. М. Endo, Т. Takeda, Y. Kim, К. Koshiya, and К. Ishii, *Carbon Science*, 1, No. 3–4: 117 (2001).
5. Р. Staiti, F. Lufrano, N. Mondello, and L. Spadaro, *Proc. of the 13th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices (Deerfield Beach, Florida, USA, 2003)*, p. 24.
6. Р. І. Мерена, І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, Р. П. Лісовський, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, *Фізика і хімія твердого тіла*, 5, № 1: (2004).
7. Р. П. Лісовський, І. М. Будзуляк, І. І. Григорчак, Р. І. Мерена, І. Ф. Миронюк, Б. К. Остафійчук, *Фізика і хімія твердого тіла*, 5, № 4 (2004).
8. І. М. Будзуляк, В. І. Мандзюк, Р. П. Лісовський, Р. І. Мерена, М. В. Беркещук, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 4, вип. 3: 569 (2006).

9. Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Ердей, *Дериватограф системы. Теоретические основы* (Будапешт: Венгерский оптический завод: 1980).
10. Н. В. Гармашева, В. П. Филин, И. В. Чемагина, Н. П. Тайбинов, В. Т. Тимофеев, Н. Ю. Филлипова, М. Б. Казакова, И. А. Баталова, Ю. А. Шахторин, Б. Г. Лобойко, *Некоторые особенности разложения ТАГБ при нагревании* (Снежинск, Россия: Всероссийский НИИ технической физики им. акад. Забабахина, Российский федеральный ядерный центр: 2003).
11. F. Eshvord, *Titration Methods of Organic Compounds Analysis* (Moscow: Chemistry: 1972).
12. С. А. Альтушер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс* (Москва: Наука: 1972).