

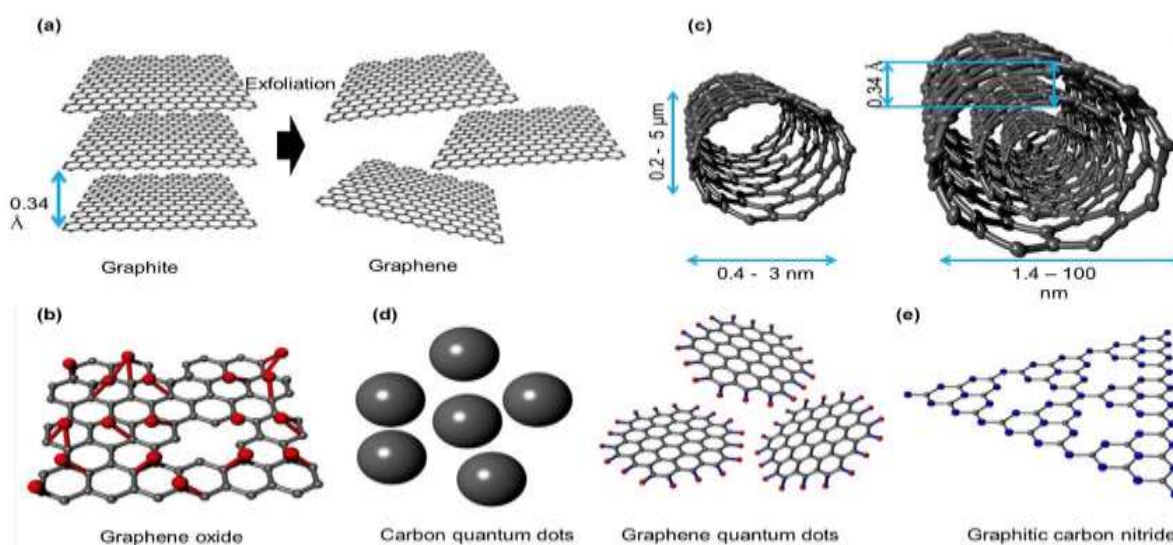
ИСТОРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГРАФЕНА

Рахмонов Турдимухаммад Тухтаматович.

Ташкентский университет прикладных исследований.

Аннотация. В настоящей обзорной статье приведены и анализированы известные в литературе информации о свойствах графена и его использовании в разработке новых способов электроэнергии. При этом отмечении в будущем использовании в различных областях исследований.

Ключевые слова. Графен, структуры углерода, свойства графена, нейтральный электрический заряд, электронное свойства графена, алмаз, графит, фуллерен, нанотрубка, оксид графена, энергетическая сеть, антикоррозионные покрытия, производство графена.



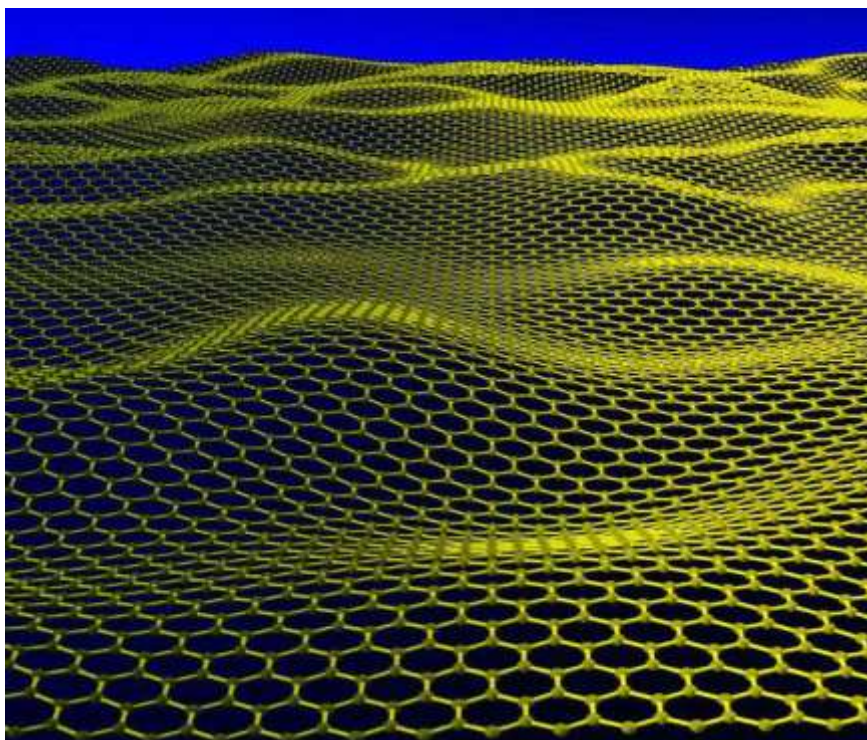
Структура углеродных материалов. (a) графен, (b) оксид графена (GO), (c) одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, (d) углеродные квантовые точки и графеновые квантовые точки и (e) графитовый нитрид углерода.

Графен - один из самых интересных материалов, известных человечеству. Это первый двумерный материал - толщина графена всего один атом. В графене атомы углерода соединены в двумерную решётку из правильных

шестиугольников. Графен можно представить себе, как один слой графита - слоистого материала, из которого, например, состоит грифель простого карандаша. Слои графита соединены между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием, вследствие чего графит легко расслаивается, что и обеспечивает возможность его использования в карандашах: при трении тонкие слои графита отслаиваются и остаются в виде чешуек на поверхности бумаги. Удивительно, но именно так и были получены первые образцы графена - он просто был отщеплён от кристалла высококачественного графита обычной липкой лентой. Несмотря на некоторую прозаичность получения, графен обладает целым букетом необычных физических свойств. Причём эти свойства часто отличаются от свойств не только исходного графита, но и двуслойного графена. Например, графен является замечательным проводником электричества и может выдерживать плотности тока, на порядки, превышающие те, которые могут пропускать такие проводники, как медь или золото. Причём проводимостью графена можно управлять в широких пределах, что позволяет использовать его во многих электронных и оптоэлектронных приборах. Так, уже промышленно выпускаются фотодетекторы на основе графена, которые могут работать сверх широкого диапазона длин волн. А графеновые электронно-оптические модуляторы позволят в будущем значительно увеличить пропускную способность сетей Интернета. Графен также обладает рекордно высокой теплопроводностью и уже сейчас используется во многих мобильных телефонах и планшетах для эффективного теплоотвода. Список уникальных свойств графена и основанных на них применений можно продолжать очень долго. Ещё одно применение графена связано с измерением на нём квантового эффекта Холла. Этот эффект состоит в том, что в сильных магнитных полях сопротивление двумерного образца (где электроны могут передвигаться только в плоскости), измеренное вдоль тока, зануляется (не путать со сверхпроводимостью), а измеренное поперёк тока (холловское сопротивление) - принимает квантованные значения в единицах. За открытие этого эффекта в двумерном

электронном газе на поверхности кремния Клаусу фон Клитцингу в 1985 году была присуждена Нобелевская премия по физике. Поскольку холловское сопротивление определяется только фундаментальными постоянными, этот эффект используется в качестве стандарта сопротивления во всех метрологических лабораториях мира. Оказалось, что квантовый эффект Холла в графене имеет свои особенности из-за того, что электроны в этом материале ведут себя как безмассовые частицы (а это является следствием сотовой решётки графена). Квантование сопротивления в графене наблюдается при относительно высоких температурах (порядка 1 Кельвин) и в относительно низких магнитных полях (несколько Тесла), в то время как в других материалах для достижения той же точности необходимо было опускаться до температур ниже 0,1 К и достигать магнитных полей выше 10 Тл, что сопряжено с определёнными технологическими трудностями. Существует несколько причин, почему квантовый эффект Холла настолько устойчив в графене; одна из них - то, что энергетический уровень в графене, возникающий в магнитном поле (так называемые уровни Ландау) при нулевой энергии (как раз тот уровень, который даёт наиболее устойчивое квантование), является топологически защищённым. Существование энергетического уровня точно при нулевой энергии является следствием математической теоремы Атьи-Зингера об индексе. В применении к случаю графена эта теорема гласит, что индекс гамильтониана (числовая характеристика оператора, задающего поведение системы) определяется исключительно полным потоком магнитного поля через образец. Поэтому даже в пределе больших магнитных полей на нулевом уровне остаются электроны способные переносить заряд. Причём неоднородности магнитного поля, которые могут возникать по причине, например, изогнутости плёнки графена, никак не влияют на количество электронов на нулевом уровне. Изгиб и стабильность двумерных мембран - это ещё одна интересная математическая задача, которая обрела практическую значимость в связи с появлением графена. Теорема Атьи-Зингера заложила основу целого раздела математики - теории индекса. Эта

теория, связывающая анализ и топологию, в настоящее время активно используется в физике при изучении топологических свойств физических объектов.



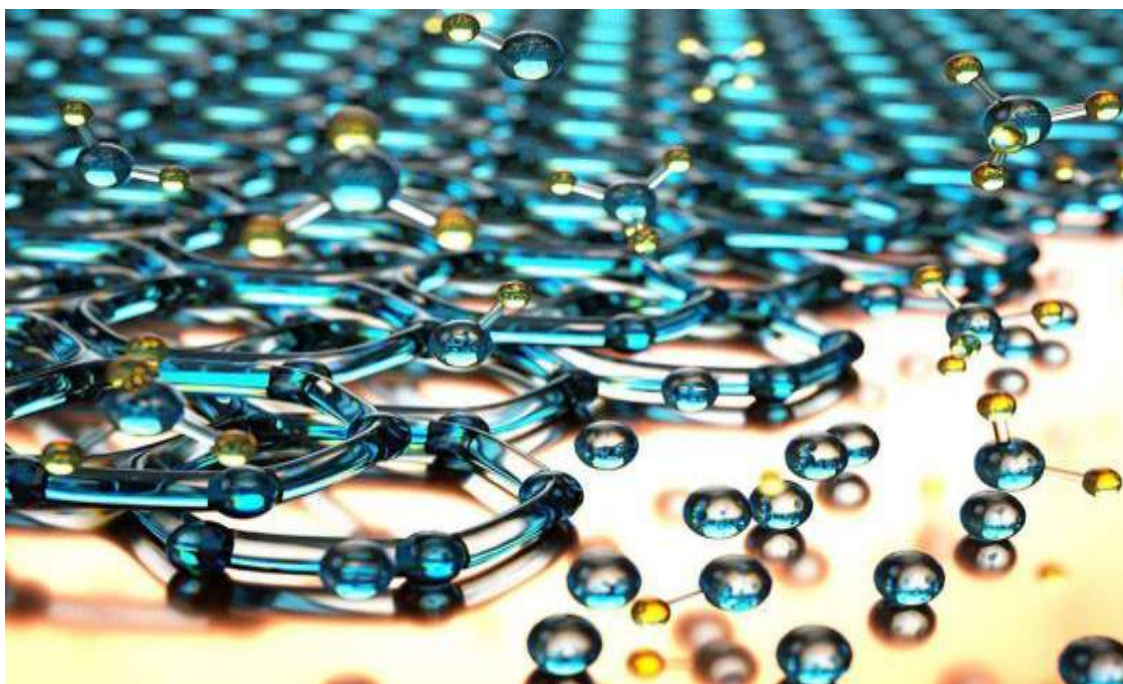
Графен и материалы на его основе. В шквале публикаций на заявленную тему выявлено главное, определено место объекта среди других наноматериалов и круг перспективных материалов на основе графена с методами их получения. Определённое внимание удешевлено терминологии в данной бурно развивающейся области. Отбор информации отражает интересы авторов - специалистов в области химии и технологии наночастиц и материалов на их основе. Ключевые слова: углерод, графит, графитизация, наночастицы, графен. Андрей Гейм (1958, Сочи) и Константин Новосёлов (1974, Н. Тагил) - выпускники (1982, 1996) Московского физико-технического института, с 2001 года сотрудники университета г. Манчестер (Англия), в октябре 2010 года получили Нобелевскую премию по физике за создание графена и исследование его свойств. Осаждение графитизированных слоёв при терм распаде С-содержащих газов на поверхности металлических образцов. Углерод - один из самых распространённых элементов - не перестаёт удивлять появлением всё новых и новых форм. Мало того, что вся живая

природа и её ископаемые остатки - нефть и уголь - построены на основе его соединений. Миллионы искусственно полученных, подчас весьма сложных органических соединений - детище углерода. Ни у одного другого элемента Периодической системы нет такого разнообразия соединений. Но и в виде форм простого вещества, как теперь ясно, углерод также рекордсмен. Своим разнообразием простых форм углерод в своё время «взорвал» наивные представления о том, что каждый элемент должен существовать только в виде одного простого вещества и продолжает это делать до сих пор. Появление графена - яркий тому пример. Он пополнил число «простых веществ» на основе углерода и придал новый импульс развитию нанотехнологий. В последнее время ажиотажный интерес к нанотехнологиям начал постепенно падать, что, конечно, неплохо. Одна из причин - отсутствие результатов, видимых широкому кругу непрофессионалов, в то время как серьёзные научные достижения в этой области периодически появляются. Открытие графена и присуждение Нобелевской премии по физике за 2010 г К.Новосёлову и А.Гейму на какое-то время возродило интерес к нанопроблемам, но и он быстро сошёл на нет. Причина - непонимание важности этого открытия не только широкой публикой, но и специалистами. «Подумаешь, прилепили что-то скотчем и отлепили - и за это Нобелевская премия?» – такой рефрен звучал и в публикациях некоторых серьёзных авторов (см., например, статью д.ф.-м.н. Д. Квона «Ода советской физике». Таким упрощенческим взглядам способствовали (вольнo или невольнo) сами авторы открытия в своих публичных выступлениях. Разработано так много различных методов их получения, что приходится удивляться тому, что графен не был открыт намного раньше. Впрочем, на самом деле это можно было сделать не ранее конца 20-го века, когда появились приборы и технологии, необходимые для идентификации графена и доказательства его состава, размеров и строения. Именно это представляло наибольшие затруднения на первом этапе. Главный результат работ Новосёлова и Гейма - появившаяся у научного сообщества надежда, что рано или поздно (лучше -

рано) можно будет создать полностью углеродную электронику, где все функции будут выполнять материалы на углеродной основе, без традиционных полупроводников и металлов. Эта Великая цель вдохновляет многих исследователей, работающих в этой области. Графен рассматривается как единственный перспективный материал для нанoeлектроники будущего как в виде продолжения «классической» микроэлектроники, так и в варианте спинтроники, нейросетей и т.п. Считается, что полностью углеродная электроника будет избавлена от ряда трудноразрешимых проблем современной сверхплотной электроники, таких как отвод тепла, увеличение быстродействия, достижение атомных размеров элементов и т.п. Однако, экспоненциальный рост числа публикаций, в особенности специалистов разного профиля, порождает ряд проблем, специфичных для такого этапа развития науки. Прежде всего - это расширительное толкование термина «графен», когда одним и тем же словом называют однослойный графен и чешуйки окисленного графита, содержащие 150-200 слоёв; в действительности их ничто не объединяет - у них разные физические свойства, иная физика и химия; единственное, что у них общее - только то, что когда-то и то, и другое произошло от графита. Очевидно, что нельзя одним и тем же термином называть всё что угодно. При таком положении наука не может эффективно развиваться. Нужны чёткие определения. Мы попытались навести некоторый порядок в этой области.

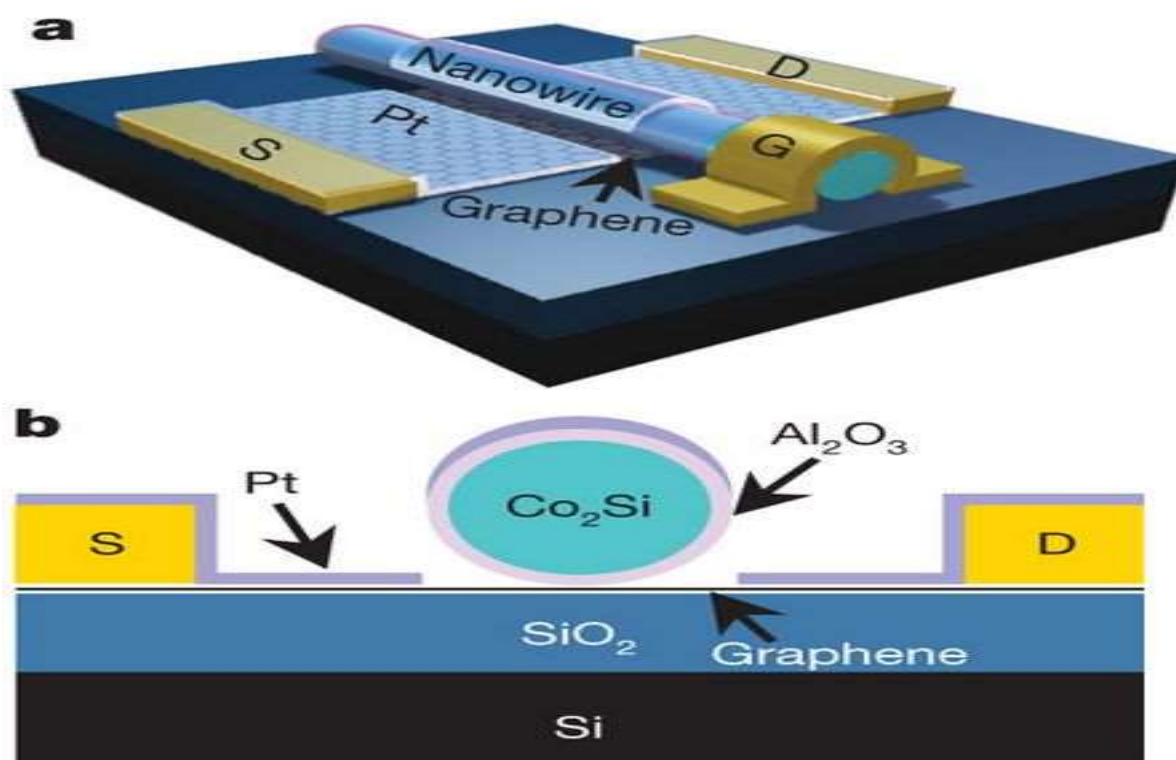
Графен и материалы на его основе. Вторая проблема этой бурно развивающейся области - это воспроизводимостью результатов, тесно связанная с корректным и точным описанием экспериментов. Прежде всего – что такое графен с химик материаловедческой точки зрения? Пластина однослойного графена - это полимерная молекула, пусть и очень большая, но по массе не больше молекул некоторых полимеров или белков. То, что исследователи научились отделять одну молекулу от куска материала, манипулировать ею, помещать её на электроды, измерять физические характеристики одной молекулы и т.п. - величайшее достижение. Это и есть

настоящая нанотехнология - умение работать с индивидуальными нано объектами. Но это ни в коем случае ещё не материал. Вопрос о том, как из чешуек однослойного графена сделать материал и не потерять их основные уникальные свойства, до сих пор остаётся открытым. Но такая работа на пределе возможного требует точного описания всех деталей эксперимента, а этого, как правило, нет. Большинство исследователей в первую очередь интересовали новые физические эффекты и описанию приготовления образцов уделялось минимум внимания. Отсюда плохая воспроизводимостью результатов, разницей в оценке физических параметров, когда проводимость, казалось бы, одного и того же объекта может различаться на порядки. С другой стороны, для специалиста-материаловеда в первую очередь важно знать, насколько данный материал доступен, как его воспроизводимо получать (нарабатывать) в достаточных количествах, как, какими методами можно надёжно (и просто) характеризовать новый материал и отдельные его партии, насколько воспроизводимы его свойства. Ответы на эти вопросы мы постарались в той или иной мере осветить в предлагаемом тексте. Открытие графена пробудило повышенный интерес к другим нано формам углерода; это - наночастицы углерода, углеродные микрогранулы, в том числе - пустотелые, ультрадисперсный нано графит - чешуйки графита в несколько сотен слоёв, дисперсный окисленный графит и т.п. Мы сочли необходимым изложить этот материал «в связке» с графеном, имея в виду их явное родство. Такой анализ указывает на возможность появления новых нано форм углерода с необычным комплексом свойств. Авторы не претендуют на исчерпывающее цитирование литературы по графену, да это и невозможно при таком темпе увеличения числа публикаций; но ссылки на основные работы читатель сможет найти.



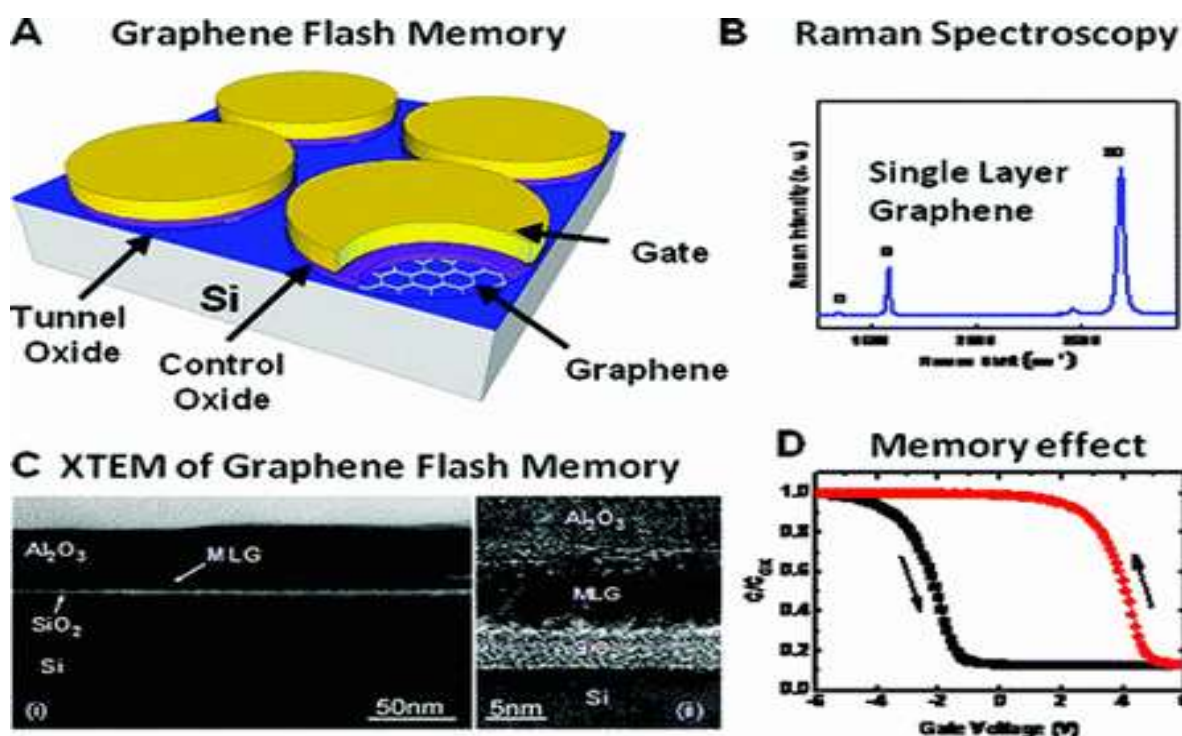
Графит и его соединения. Графит изучается давно и его свойства, и характеристики подробно описаны в многочисленных монографиях и справочниках. Ниже приводится лишь то, что необходимо для понимания особенностей графена и родственных нано форм углерода. Графит свободный углерод в природе встречается в двух основных видах: алмаз и графит, а среди синтетических видов следует отметить карбин, фуллерен, нанотрубки, пиролитический графит и др. Разнообразие модификаций обусловлено способностью углеродного атома принимать тетраэдрическую sp^3 - (алмаз), тригональную sp^2 - (графит, фуллерен, нанотрубки) или линейную sp -(карбин) гибридизации. Графит является наиболее устойчивой при нормальных условиях модификацией углерода. Существует три типа графитов с почти идеальной структурой: 1) природный графит; 2) спелевый или киш-графит (выделения графита, кристаллизующиеся в процессе выплавки чугуна); 3) искусственный графит (образуется при дегидрогенизации и полимеризации углеводородов из конденсированной или газовой фазы). Следует отметить, что в качестве смазочных материалов и электропроводящих покрытий используют коллоидный графит. Он представляет собой тонкоизмельченный природный или искусственный графит в виде коллоидной суспензии в воде или в другой

среде (например, спирт, минеральное масло), в которую могут быть добавлены небольшие количества ПАВ (танин, амины и т.п.), в целях стабилизации суспензии. Обычный графит представляет собой пластинчатые массы с металлическим блеском, обладающие различной степенью кристалличности и упорядоченности, отдельные частички которых выглядят почти совершенными кристаллами. При производстве чугуна в процессе охлаждения избыточный углерод выделяется из расплава в виде чешуек, по внешнему виду они подобны тонким чешуйкам естественного графита. Это так называемый киш - углерод отжига, который в зависимости от внешней формы разделяют на пластинчатый, зернистый или сфероидальный графит. Наиболее часто в лабораторных исследованиях используют пиролитический графит, который получают разложением углеводородов на графитовом субстрате при температуре свыше 2000 С. Этот процесс позволяет получать кристаллиты с плотностью 2.2 г/см³, ось с в которых преимущественно ориентирована перпендикулярно субстрату (угол раз ориентации - 40 -50). Для повышения регулярности в кристалле используют рекристаллизацию, подразумевающую горячее прессование под одноосевым давлением 300-500 кг/см² при 3000 С. Таким способом получают образцы толщиной более 10 мм вдоль оси с и плотностью 2.266 г/см³, что составляет 99.95 от теоретической плотности графита. Последующий отжиг материала при 3400-3500. С приводит к получению высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) с углом раз ориентации около 0.02 и размером пластин несколько мм как вдоль оси а, так и вдоль оси.



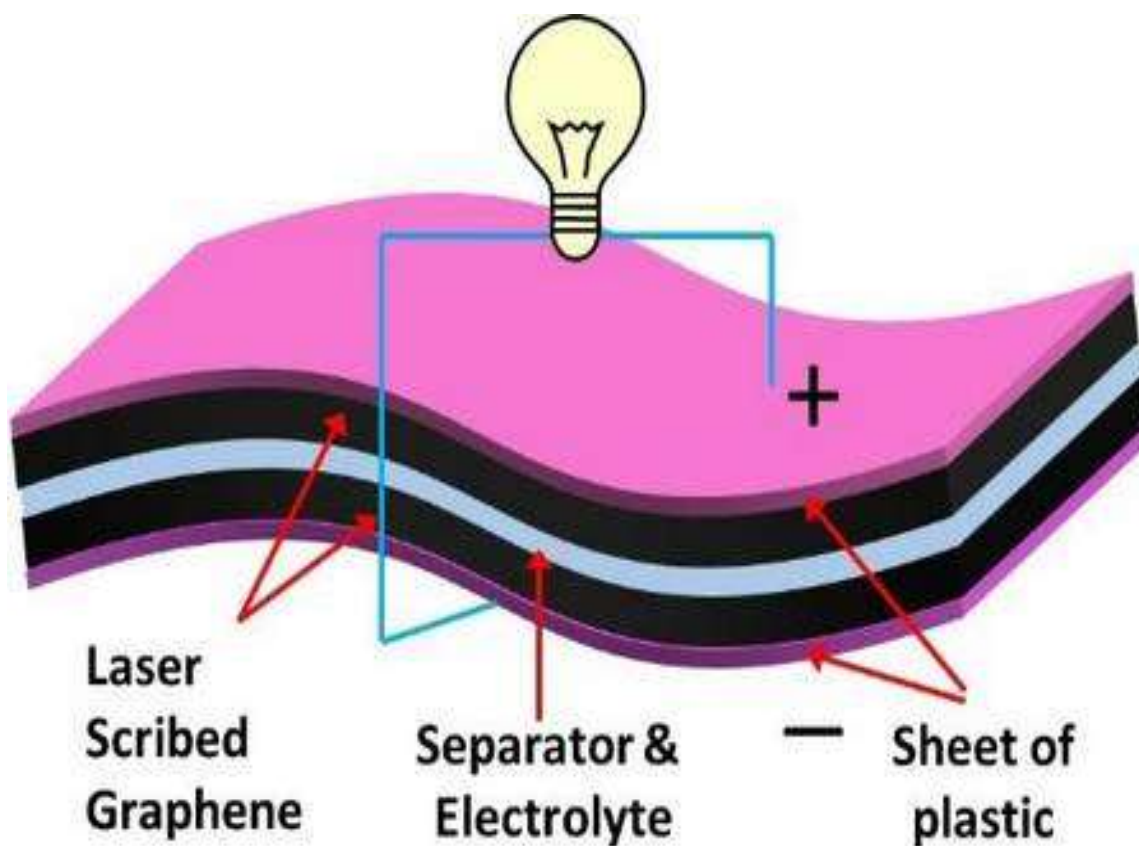
Кристаллохимия графита (структура, дефекты). Графит слоистая структура: атомы углерода образуют слои, состоящие из сопряженных шестиугольников. Взаимодействие между слоями осуществляется слабыми Ван-дер-ваальсовыми связями, энергия связи составляет 16 кДж/моль при 15 С. Атомы углерода в слое образуют сетку правильных гексагонов с расстоянием С-С 1.415, энергия связи -167 кДж/моль при 15 С. Таким образом, энергия связи С-С в слое более чем в десять раз превышает энергию взаимодействия между слоями, что во многом обуславливает как физические и химические свойства графита, так и возможность внедрения в межслоевое пространство и разделение на отдельные слои (графен). Существуют две политипные модификации графита: графит гексагональный с пространственной группой симметрии $R\bar{6}_3/mc$ и четырьмя атомами в элементарной ячейке, и графит ромбоэдрический, имеющий пространственную группу симметрии $R3m$ и шесть атомов углерода в элементарной ячейке. Рентгенографические исследования гексагонального графита показали, что атомы углерода в графите расположены в параллельных плоскостях, расстояние между которыми вдоль оси «с» в элементарной ячейке составляет 3.3538. Теоретическая плотность графита равна 2.265 г/см³. В

гексагональном графите атомы углерода в каждом слое располагаются точно под центром правильных гексагонов в соседнем верхнем слое. Порядок упаковки определяется чередованием слоев АВАВАВА; и по отношению к гексагональной оси «с» атомы углерода в каждом третьем слое расположены одинаково. В случае ромбоэдрической формы графита последовательность графитовых слоев можно записать АВСАВСА, т.е. положение каждого четвертого слоя совпадает с положением первого. Дефекты, которые имеют место в любой кристаллической структуре, в случае графита можно разделить на две группы: дефекты в упаковках слоев и дефекты связи в сетках. Наиболее распространенным дефектом первого типа является нарушение чередования слоев, такой графит носит название турбостратного. Расстояние между слоями в турбостратном графите составляет 3.44. В кристаллографически идеальном графите слои представляют собой бесконечные сетки углеродных гексагонов, расположенных параллельно. На самом деле сетки всегда имеют конечные размеры, что приводит к возникновению дефектов. Краевые дефекты, возникают из-за обрыва С-С связей; Дефекты внутри графитовых слоёв образуются при нарушении ароматичности шестичленных колец вследствие перехода части атомов углерода в sp^3 -гибридизацию. «Химические» дефекты возникают в результате включения гетеро атомов - доноров (N) или акцепторов (B) - в углеродную сетку, что сопровождается изменением электрофизических характеристик графита. Дефекты, вызванные излучением, образуются при бомбардировке нейтронами или другим излучением с высокой энергией.



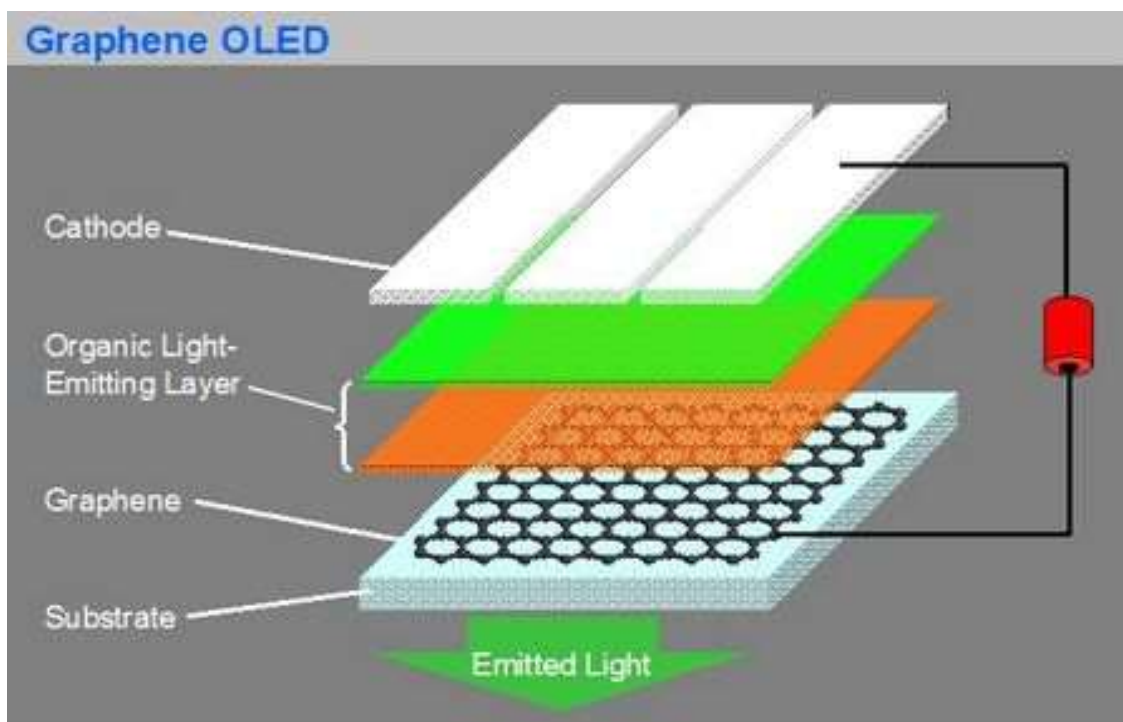
Физические свойства графита. Высокая анизотропия свойств кристаллов графита обусловлена строением его кристаллической решетки. В направлении базисных плоскостей тепловое расширение графита отрицательно до температуры 427 С, то есть при нагревании графит сжимается. Выше этой температуры тепловое расширение становится положительным. Температурный коэффициент линейного расширения равен $-1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (до -73 С), 0 (427 С), $0.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (выше 427 С). В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, тепловое расширение положительно, температурный коэффициент линейного расширения практически не зависит от температуры и превышает более чем в 20 раз среднее абсолютное значение этого коэффициента для базисных плоскостей. Для кристаллов графита отношение значений теплопроводности в направлениях, параллельном и перпендикулярном базисным плоскостям (коэффициент анизотропии k), может достигать 5 и более. Теплопроводность $[\text{Вт}/(\text{м} \times \text{К})]$ в направлении базисных плоскостей для цейлонского графита составляет 278.4 ($k = 3.2$), камберлендского - 359.6 ($k = 6$), канадского - 522.0 ($k = 6$), пенографита - 475-2435 ($k = 100-800$). Наивысшей теплопроводностью обладает кристаллизованный графит с добавками карбидов Ti и Zr.

Теплопроводность искусственно полученного поликристаллического графита сильно зависит от его плотности и составляет 92.22, 169.94 и 277.44 Вт/(м×К) при плотности 1.41, 1.65 и 1.73 г/см³ соответственно. Электрическая проводимость кристаллов графита в направлении, параллельном базисной плоскости ($\rho = 0.385 \times 10^{-6}$ Ом×м), близка к металлической, в перпендикулярном - в сотни раз меньше, чем у металлов ($\rho = 52.0 \times 10^{-6}$ Ом×м). Величина ρ принимает минимальное значение в интервале 0 1000 С, положение минимума смещается в область низких температур тем больше, чем совершеннее кристаллическая структура.



Наивысшую электрическую проводимость имеет кристаллизованный графит. Химические свойства графита графит весьма инертен при нормальных условиях. Окисляется кислородом воздуха до СО выше 400 С, а до СО₂ – выше 500 С. Температура начала реакций тем выше, чем совершеннее кристаллическая структура графита. Окисление ускоряется в присутствии Fe, V, Na, Cu и других металлов, замедляется в присутствии Cl₂, соединений фосфора и бора. С молекулярным азотом графит практически не реагирует, с

атомарным при обычной температуре образует цианоген C_2N_2 , в присутствии N_2 при 800 С - HCN. С оксидами азота выше 400 С образует CO_2 , CO и N_2 , с N_2 при 300-1000 С - CH_4 . Галогены внедряются в кристаллическую решетку графита, давая соединения внедрения. С большинством металлов и их оксидов графит дает карбиды. Со всеми щелочными металлами, некоторыми галогенидами, окси фторидами, галоген оксидами, оксидами и сульфидами металлов образует соединения внедрения, с нитридами металлов выше 1000 С - твердые растворы нитридов и карбидов, с боридами и карбидами - эвтектические смеси с температурами плавления 1800-3200. Благодаря слоистой структуре некоторые атомы, ионы и молекулы способны внедряться в межплоскостное пространство графита; в результате образуются так называемые ковалентные соединения графита (КСГ) и интеркалированные соединения графита (ИСГ). К КСГ относятся фторид графита и оксид графита (ГО). При образовании КСГ происходит частичный переход атомов углерода из sp^2 - в sp^3 - гибридное состояние и как следствие деформация плоских углеродных сеток.



Информационные технологии. Наносистемы. Так, оксид графита (ГО), в котором еще сохраняется развитая сеточная структура, представляет собой

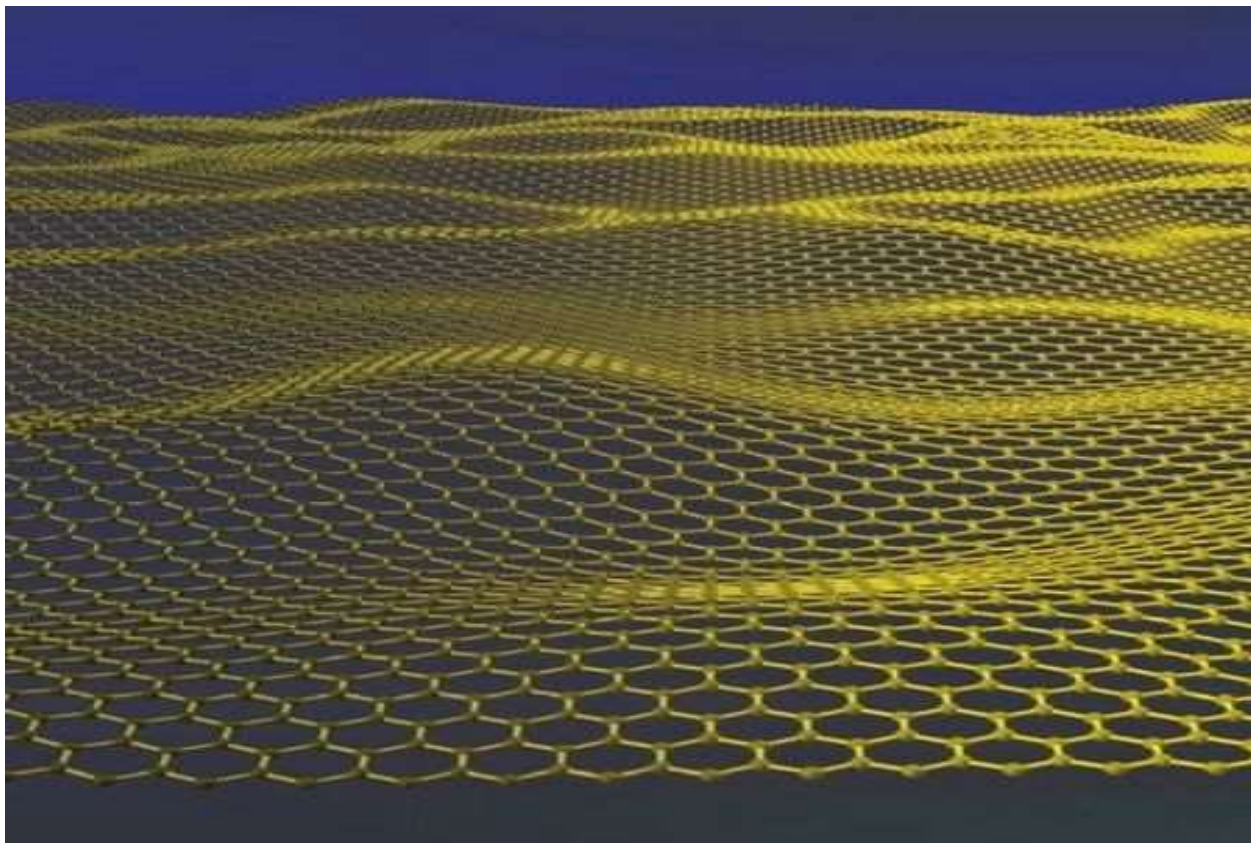
наиболее окисленное соединение графита. Химические способы получения оксида графита основаны на окислении графита в концентрированных кислотах (азотной, серной) такими сильными окислителями как KMnO_4 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , и др. Более низкая скорость образования оксида графита по сравнению со скоростью образования ИСГ свидетельствует о многочисленных нарушениях C-C связей внутри каждой углеродной гексагональной сетки. В настоящее время не существует единственной формулы для оксида графита, т.к. состав этого соединения определяется условиями синтеза и природой исходного графита. Часто оксиду графита приписывают формулу $\text{C}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$, причем кислород находится в карбонильных, гидроксильных, кетонных, эпоксидных и других функциональных группах, которые определяют кислотно-основные свойства оксида графита и его гидрофильность. Принципиальным отличием ИСГ от КСГ является строение графитовых сеток в этих соединениях. В КСГ сетки принимают изогнутую форму, в то время как в ИСГ графитовые сетки сохраняют плоский характер, и наблюдается увеличение расстояния между слоями, которое определяется размерами внедренного вещества (интеркалата) и строго индивидуально для каждого интеркалата. Многочисленность ИСГ обусловлена амфотерностью графита и низкими значениями потенциального барьера расширения его решетки. Взаимодействуя с электроотрицательным веществом, графитовая матрица приобретает положительный заряд и образует ИСГ акцепторного типа: $x\text{C} + \text{A} \rightarrow \text{C}_x + \text{A}$ (1) Щелочные металлы реагируют с графитом, сообщая отрицательный заряд графитовой матрице с формированием донорных ИСГ [4]: $x\text{C} + \text{Me} \rightarrow \text{C}_x - \text{Me}$ (2) Для донорных ИСГ характерно появление избыточных свободных электронов на графитовых сетках, для акцепторных появление дополнительных делокализованных дырок. Наиболее широко изучены соединения донорного типа, такие как ИСГ со щелочными и щелочноземельными металлами, лантанидами и др. Акцепторные ИСГ имеют, как правило, более сложный состав по сравнению с донорными соединениями. Одним из наиболее распространенных ИСГ

являются интеркалированные соединения графита с серной кислотой - бисульфат графита (БГ); это соединение нашло широкое практическое применение. Оно используется для получения окисленного графита и затем пенографита; а на основе этих композиций созданы материалы для огнезащиты (огнезащитные составы и смеси) и герметизации (графитовые фольги, сальники, прокладки) соответственно. В общем виде формулу бисульфата графита можно представить, как $C_p + HSO_4 - \cdot xH_2SO_4$. Согласно литературным данным величина x может изменяться в пределах 2.0- 3.14. Внедрение серной кислоты в графит сопровождается увеличением расстояний между слоями приблизительно в 2.4 раза. Согласно рентгеновским данным, толщина заполненного слоя в бисульфате графита составляет 7.98-8.04. Увеличение расстояния между углеродными сетками в ИСГ подтверждается также данными электронной микроскопии и непосредственными измерениями высоты образцов интеркалированных соединений графита вдоль оси "с". Главной особенностью процесса внедрения является обязательное участие в нём сильного окислителя: CrO_3 , $K_2Cr_2O_7$, $(NH_4)_2S_2O_8$, HNO_3 и др. при электрохимическом интеркаливании эту роль выполняет катод. Окисленный графит

Интеркалированные соединения графита с кислотами неустойчивы при хранении и под воздействием влаги разлагаются с образованием дефектного графита, называемого окисленным графитом (ОГ). Окисленный графит обычно получают гидролизом интеркалированных соединений графита с кислотами Бренстеда. Это одна из наиболее важных реакций ИСГ в практическом отношении. При гидролизе молекулы кислоты диффундируют из решетки ИСГ. Вода восстанавливает положительно заряженную графитовую матрицу с выделением кислорода: $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$ или с образованием кислородсодержащих групп (C-COOH, CO, CO₂ и др.) на поверхности графита; при этом полного перехода ИСГ в исходный графит не происходит. Кроме того, в окисленном графите содержится некоторое количество адсорбированной кислоты, довольно прочно удерживающейся на дефектах графитовой матрицы, а также кислоты в виде

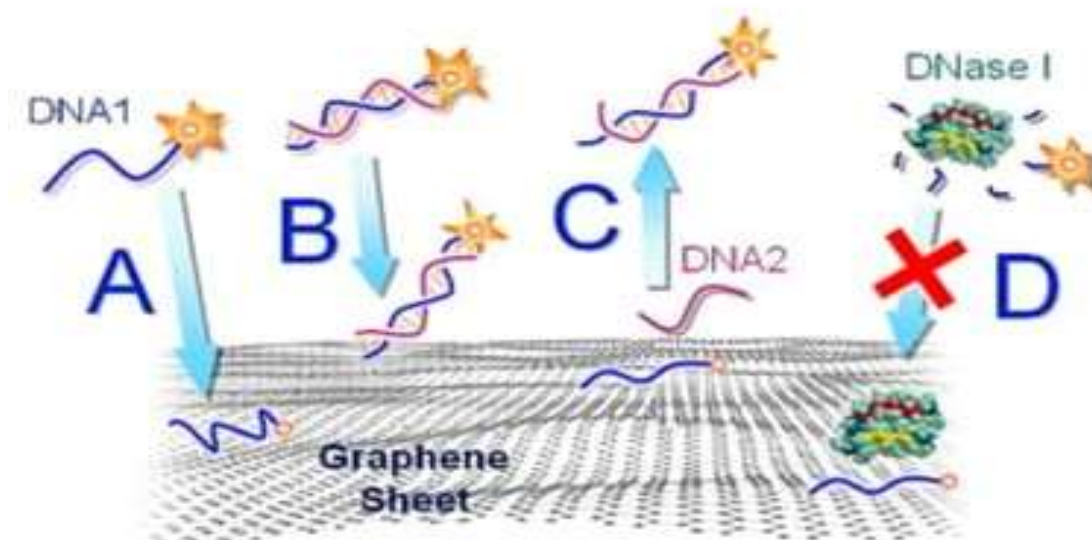
остаточных соединений внедрения; окисленный графит не является стехиометрическим соединением. Было показано, что в структуре ОГ сохраняется плоский, в значительной мере дефектный характер гексагональных углеродных слоев, межплоскостные расстояния между которыми немного увеличены по сравнению с исходным графитом до 3.373.42. Графит Окисленный графит Пенографит интеркал ирование Интеркалиро- гидролиз термоудар ваные соединения графита. Схема получения пенографита. В процессе термообработки в межкристаллитных областях окисленного графита образуются газообразные продукты, которые нагнетают внутрислойное диспергирующее давление до 100-600 атм. Внедренные и адсорбированные вещества в виде газопаровой фазы выходят из графитовой матрицы, как вдоль базисной плоскости, так и перпендикулярно ей. В результате происходит разрыв и подвижка графитовых слоев вплоть до образования пеноподобной структуры. Продуктом вспенивания является пенографит (ПГ), обладающий рядом уникальных свойств. На основе ПГ созданы уплотнительные изделия для герметизации, в которых сохранены все свойства, присущие графиту, в том числе химическая инертность и устойчивость в агрессивных средах, которые дополнены высокой упругостью. Пенографит не плавится и не горит, однако подвержен возгонке при температурах выше 3300 С. Пенографит является легким пеноподобным углеродным материалом, состоящим из червеобразных частиц. В каждой такой частице пачки графитовых слоев чередуются с воздушными пространствами. Расстояние между пачками слоев зависит от условий получения пенографита, составляет 100–300 мкм и уменьшается с увеличением плотности пенографита. Червеобразная форма частиц пенографита хорошо описывается в рамках зигзагообразной модели, их длина увеличивается с уменьшением насыпной плотности и составляет 7–10 мм, а ширина не зависит от условий синтеза и равна, как правило, ширине частиц в исходном графите. Рентгеновское исследование пенографита показало, что его структура отвечает графитовой фазе с межслоевым расстоянием 3.36-3.38,

угол разориентации слоев в частице пенографита составляет 28, а частиц пенографита друг относительно друга 90, что в целом говорит об анизотропии свойств. Прессование ПГ сопровождается уменьшением угла разориентации, который составляет 30 и 17 при плотности 0.1 и 1.5 г/см³ соответственно.



Рентгеновская плотность пенографита равна плотности графита и составляет 2.26 г/см³. В то время как насыпная плотность ПГ, определяемая как отношение массы к объему, варьирует в интервале 1-10 г/л. Наблюдаемое различие в плотностях указывает на высокую пористость пенографита, которая для разных образцов составляет 95-99, причем 98-99 пор являются открытыми, а остальные - закрытыми вследствие капсулирования выделяющихся газов в процессе вспенивания. Высокая пористость пенографита и наличие пор разного размера обуславливает его применение в различных областях. Наносистемы губин с.п., ткачев с.в. Таким образом, в КСГ, ИСГ, ОГ и пенографите увеличено расстояние и ослаблено взаимодействие между углеродными слоями, что делает их привлекательными

для использования в процессах дальнейшего расслоения (эксфолиации) графита.



Нано формы углерода. Понятие «аллотропия» пришло к нам из 19 века и в неявной форме отражает недоумение учёных того времени, тративших огромные усилия на выявление «простых» веществ и придание им статуса «элементов». В 99-ах случаев им это удавалось: один элемент, один тип атомов, одно простое вещество. Но были несколько досадных исключений, которые не вмещались в эту триаду. Хуже всех вёл себя углерод: ничего другого кроме атомов С в таких разных «простых» веществах, как графит, алмаз и сажа, как ни старались, обнаружить не удалось. Тогда и было введено понятие «аллотропия», которое в современной формулировке звучит так: «существование химического элемента в виде нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам, которое может быть обусловлено образованием молекул с различным числом атомов (например, O₂ и O₃ для кислорода) или разной структурой кристаллов. В последнем случае аллотропия является разновидностью полиморфизма - способности кристаллических веществ существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и свойствами. Поэтому модификации углерода обычно называют полиморфными». По-видимому, настала пора сдать это

понятие туда, где ему имеется достойное место по соседству с такими терминами, как «флогистон», «эфир» и т.п. - в историю химии и больше не морочить голову студентам понятием, не имеющим никакого рационального объяснения. На самом деле всё обстоит совсем наоборот: нет никаких оснований считать, что атомы данного элемента обязаны при обычной температуре и давлении находиться в одной, и только одной, форме «простого» вещества. Примеров существования «простых веществ» в разнообразных формах в настоящее время более чем достаточно. Ниже перечислены основные формы углерода, известные на сегодняшний день: Графит (коллоидный графит, нанографит, графитовая бумага); Алмаз (алмазные пленки, нано алмаз); Сажа (множество разновидностей, аморфный углерод); Уголь (углерод с высокой внутренней поверхностью (до 5000 м²/г)); Шунгит (стекло углерод); Карбин; Фуллерен (фуллерины); Углеродные нанотрубки; Углеродные луковицы, капсулы и другие формы; Наночастицы углерода; Графен. Источником новых индивидуальных форм углерода по-прежнему служит сажа; фуллерены, углеродные нанотрубки, луковицы, капсулы и др. выделяют из различных разновидностей сажи. Такое разнообразие форм в основном связано с наличием у атома углерода трёх орбитальных форм, отличающихся значительной стабильностью: углерод sp³, sp² и sp. Углерод в каждой из таких орбитально-электронных форм можно рассматривать в качестве своеобразного мономера, способного к гомополимеризации с образованием олигомеров и полимеров. Практически все приведённые выше формы углерода описываются в рамках гомополимеризации гипотетических мономеров. Но наряду с гомо- возможна и гетерополимеризация таких фрагментов: sp³-sp²; sp³-sp; sp²-sp и т.д.; число возможных сочетаний огромно. И не надо быть профессиональным прорицателем, чтобы предсказать появление новых форм углерода в ближайшем будущем. Наночастицы углерода сколь бы сложны ни были фуллерен, высшие фуллерены, одностенные углеродные нанотрубки - это всё хоть и большие, но молекулы с вполне определённым внутренним строением

и, иногда, составом. Однако среди нано форм углерода можно выделить объекты, которые сродни металлсодержащим наночастицам: имеют сфероидальную форму, ядро с более или менее упорядоченным внутренним строением, оболочку из разупорядоченных связей и внешние лиганды. Проблема замены высокотоксичных люминесцентных меток на основе CdSe/ZnS на менее токсичные в настоящее время стоит достаточно остро. Поэтому, основная задача - разработать методы получения люминесцирующих углеродных наночастиц с функциональными группами на поверхности. К решению этой задачи двигаются разными путями. Так, в работах [1-4] показано, что при эрозии графитовых электродов в спиртовой щелочи образуются люминесцирующие наночастицы размером 1.2-3.8 нм; по данным ПЭМ ядро частиц имеет слоистую структуру, напоминающую графит. Аналогично, при дуговом разряде в растворе этилендиамина как стабилизирующего лиганда в бензоле образуются люминесцирующие наночастицы размером 5-20 нм; по данным ВРПЭМ в ядре наблюдается упорядоченное расположение атомов С. Углеродные наночастицы (размером 3-5 нм) можно получить при лазерной абляции порошка графита; они начинают люминесцировать после окисления HNO_3 и покрытия слоем ПЭГ. Для синтеза углеродных наночастиц можно использовать традиционный так называемый «сольвотермальный» метод синтеза; при разложении лимонной кислоты в высококипящем растворителе образуются сферические люминесцирующие наночастицы размером 4-7 нм. Таким образом, первые результаты говорят о том, что углеродные наночастицы вероятно смогут заменить наночастицы на основе CdSe в биомедицинских экспериментах. Металлсодержащие наночастицы по форме делятся на три типа, различающиеся по степени свободы перемещения носителя заряда: 0D - электрон (носитель заряда) замкнут в сфероидальной частице и, по существу, не имеет степеней свободы (квантовая точка); 1D - протяжённая линейная форма, где электрон имеет степень свободы перемещения вдоль одной из осей; 2D - плоские структуры, у которых наноограничения остаются лишь вдоль

одной из осей. До недавнего времени эта таблица была не полной - не хватало 2D ряда. а) алмаз, б) графит, в) лонсдейлит, г) фуллерен - букибол C₆₀, д) фуллерен C₅₄₀, е) фуллерен C₇₀, и) аморфный углерод, к) углеродная нанотрубка. Методы получения: 1. Термолиз лимонной кислоты в высококипящем растворителе (4 - 7 нм); Эрозия графитовых электродов в спиртовой щелочи (1,2 – 3,8 нм); Лазерная абляция порошка графита (3 - 5 нм). Для стабилизации используют органические лиганды (этилендиамин и др.) или олигомеры (ПЭГ и др.). Основная задача - получение интенсивно люминесцирующих наночастиц с функциональными группами на поверхности. ПЭМ - изображение наночастиц диаметром ~ 4 нм; Б) высокое разрешение тех же частиц; шкала - 2 нм. Оптические характеристики дисперсии наночастиц при облучении: б) УФ - облучением (365 нм): с - синий, г - голубой, ж - желтый, к - красный. Наносистемы губин с.п., ткачев с.в. чешуек наногрфита и оксида графита классификация углеродсодержащих наночастиц по форме получила свое логическое завершение. Графен - это слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены sp² - связями в гексагональную двумерную (2D) решетку. С материаловедческой точки зрения однослойный графен - это не материал, а вещество; больше того, это отдельная молекула и, надо сказать, не самая большая из известных. С химической точки зрения однослойный графен - это полимер, причём всего одна молекула полимера с массой около 1-го пикограмма. С этой точки зрения графит - это типичная «стопочная» структура, где отдельные графеновые слои (полимерные молекулы) объединены в 3D кристалл. Величайшее достижение научного сообщества последних лет (в первую очередь - лауреатов Нобелевской премии Новосёлова и Гейма) - это разработка приёмов и методов, позволяющих уверенно работать с такими «эфемерными» объектами как однослойный графен. Наметились разные подходы к пониманию того, что такое графен. Специалисты в области физики твёрдого тела пытаются описывать строение графена в рамках классической зонной теории. Однако,

малые размеры и жёсткая двухмерность подвешенного однослойного графена делают ряд постулатов зонной теории теряющими первоначальный смысл. Например, говорят о кристаллической структуре, называют графен кристаллом. Но так ли это? Есть упорядоченное расположение атомов углерода в слое, но нет 3D-трансляции. Какой же это кристалл? Число электронов в валентной «зоне» графена не бесконечно, как в макрообъектах, а вполне конечно: каждый атом углерода (а их число тоже невелико - всего около 10⁹) может дать в валентную зону только 1 электрон, расположенный на pz - орбитали, остальные три участвуют в образовании σ -остова и лежат глубоко. Эти особенности ограничивают возможности корректного описания графена в рамках классической зонной теории. С другой стороны, применяемые для описания электронного строения молекул классические квантово-химические расчёты, как правило, используют модели с конечным числом атомов и в итоге, дают набор дискретных уровней. Из теории строения ароматических органических соединений известно, что разность энергий между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней вакантной (НВМО) в полиароматике последовательно уменьшается при увеличении числа конденсированных ароматических колец. Расчёты показали, что при числе колец $N > 30$ при комнатной температуре энергетическая щель исчезает и состояние электронов в такой системе формально аналогично состоянию в металлах. Это хорошо согласуется с зонной структурой графена, которая была теоретически предсказана много лет назад. В зонной структуре π -состояния образуют валентную зону, а π^* - зону проводимости. Зона проводимости и валентная зона выглядят как два конуса, соприкасающиеся в т.н. дираковским. Классификация углеродсодержащих наночастиц по форме: 0D сферы и сфероиды пустотелые сферы (оболочки) 1D углеродные нановолокна $L \gg d$ 2D графен ультрадисперсный нанографит высшие формы ф фуллеренов уллерен наночастица углерода пустотелые углеродные нанотрубки углеродные нано спирали толщина - 0,35 нм толщина - 30-50 нм

Рис. 8. Классификация углеродсодержащих наночастиц по форме. Csp² 100

мкм $n > 3 \cdot 10^9$ чешуйка графена (размером 100 мкм) $m \approx 10-12$ г ≈ 1 пг. Графен - это «молекула» полимера. Представление чешуйки графена в виде «молекулы» полимера. Запрещенная зона отсутствует. Измерения проводимости согласуются с такими представлениями. Идеальный графен состоит исключительно из шестичленных колец. Отсутствие одного атома углерода или появление лишнего атома углерода не приводит к разрыву всей π -системы, поскольку ароматические пяти- и семичленные кольца также обладают определённой энергией сопряжения. Однако накопление таких дефектов приводит к образованию в структуре графена определённых напряжений и, соответственно, к искривлению плоской поверхности. Так, появление некоторого числа пятичленных колец приводит к сворачиванию атомной плоскости сначала в конус, а когда число таких «дефектов» становится равным 12 - возникает замкнутая сферическая молекула, известная под названием фуллерен. Возможно также свёртывание графена в углеродные нанотрубки. Присутствие семичленных колец приводит к образованию седловидных искривлений атомной плоскости. В то же время, протяжённая π -система сопряжённых ароматических колец делает графен достаточно устойчивым к появлению дефектов по сравнению с другими нано объектами. Определённый интерес представляет возможность скручивания графенового листа и её пределы. В принципе возможны 2 типа искажений π -системы. Первый тип хорошо изучен в органической химии как теоретически, так и экспериментально на ряде модельных молекул; показано, что, если угол между плоскостями фенильных колец составляет 90, сопряжение исчезает полностью и π -системы ароматических колец ведут себя как независимые. При углах скручивания в интервале 45-90 возможен слабый зарядовый обмен, а при углах меньше 45 - сопряжение сохраняется, хотя и не полностью. Второй тип искажений изучен менее подробно. В фуллерене и одностенных углеродных нанотрубках этот угол составляет 12 и, судя по свойствам этих объектов, сопряжение реализуется вполне ощутимо. Можно полагать, что однослойный графен можно будет скручивать в трубки или покрывать им поверхность сфер,

например, металлсодержащих наночастиц. Это тем более вероятно, так как было обнаружено, что свободно лежащий лист графена при комнатной температуре не является абсолютно плоским: на нем имеется “рябь”. Атомная силовая микроскопия показала, что “шероховатость” этих монослоев не превышает 0.02 нм. Схематическое изображение возможных дефектов кристаллической структуры в графеноподобных материалах: а) структурные дефекты, вызванные присутствием «пентагона» и/или «гептагона», т.е. образованием 5 и/или 7-членных колец; б) замещение атомов С другими атомами в гексагональной кристаллической решетке (на примере N и P); в) дефекты, вызванные не sp^2 -связями атомов углерода - вакансии, разрывы краевых связей, адсорбированные атомы, атомы внедрения; г) деформация графеновых листов. Наносистемы губин с.п., ткачев с.в. графен ограничивает свободу перемещения носителей заряда внешними границами (краями) графенового листа. Концевые атомы шестичленных колец, будучи координационно ненасыщенными, легко «подхватывают» реакционные молекулы из окружающей среды (чаще всего - воду и продукты её диссоциации H^+ и OH^- , а также кислород). При этом они могут переходить в sp^3 -гибридизацию и тем самым искажать плоское строение концевых ароматических колец. Показано, что образцы графенов проявляют разнообразие электронных свойств, в зависимости от структуры краев. Последнюю можно направленно менять. Чем меньше латеральные размеры графеновых чешуек, тем сильнее влияние краевых искажений на их электронные свойства.

Терминология. Всякий раз, когда возникает повышенный интерес к какому-либо новому объекту и наблюдается бурный экспоненциальный рост числа публикаций на эту тему, авторы «не успевают» уделять внимание терминологии и, как результат, одним и тем же термином называют очень разные объекты. Число публикаций за 2010 год выросло более чем в 3 раза по сравнению с 2009 годом. Есть известное выражение Мераба Мамардашвили: «Неназванное не может стать», а тем более неправильно названное. Нельзя

одним и тем же термином обозначать все, что угодно - наука в таком варианте просто погибнет, нужны четкие определения и договоренности о том, что понимать под каждым термином. Графен - это один слой sp^2 -углерода, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Ниже будет показано, что материал, состоящий из двух таких слоёв, достаточно сильно отличается по физическим характеристикам от однослойного графена, не говоря уже о большем числе слоёв. Ещё большее отличие наблюдается у более «толстых» чешуек. Примеры необоснованного использования термина графен для обозначения материалов, ничего общего ни по свойствам, ни по структуре с ним не имеющих, имеются в избытке. Так в работах [2-4] термином Graphene nanoribbon обозначаются нано ленты, толщиной от 10 нм (около 30 слоев) до 2 мкм или углеродная пленка, толщиной 600 нм; при этом авторы пишут, что сопротивление этих материалов составляет 12 и 4 Ом, что на порядок выше, чем сопротивление графита, т.е. ничего общего с графеном не имеет. Такие материалы, наверное, наиболее правильно было бы называть ультрадисперсный нанографит, поскольку это часть графитовой структуры, сильно диспергированная и имеющая нано размеры, как по толщине (30-50 нм), так и латеральные (до 0.5-1.5 μm). Для удобства дальнейшего изложения введем следующие обозначения: Гр - графит; ВОПГ - высоко ориентированный пиролитический графит; нГр - нано дисперсный графит; ПГр - пенографит, ИСГр - интеркалированные соединения графита, ГрО (GO) -оксид графита; 1сГрО - однослойный оксид графита, мсГрО - многослойный оксид графита, восГрО (RGO) - восстановленный оксид графита (1с или мс); Г - графен (без указания количества слоев); 1сГ - однослойный графен, мсГ - многослойный графен (пластинки графита толщиной в несколько графеновых слоёв), ХМГ - химически модифицированный графен (графен, содержащий заместители - Н, F и др. и/или функциональные группы). Кроме того, приведем примеры названий образцов графена в англоязычных работах: SLG - single-layer graphene (однослойный графен); Pristine graphene - графен, полученный диспергированием природного графита; FLG - few-layer graphene -

многослойный графен; CPG - chemically processed graphene химически модифицированный (восстановленный из окиси) графен; Graphene-like materials - материалы, родственные графену, графеноподобные материалы, материалы, похожие на графен.

Методы получения графена и его аналогов. Открытие однослойного графена привлекло внимание к этому объекту десятков лабораторий во всем мире. Это связано как с необычными физико-химическими свойствами графена (рекордная теплопроводность, возможность наблюдения квантового эффекта Холла и перехода от баллистического к диффузионному механизму переноса тепла и заряда и т.п.), так и значительным потенциалом предполагаемого прикладного использования. Реализация этого потенциала возможна только в результате разработки относительно простых и достаточно эффективных методов получения и идентификации графенов. По этой причине на данной стадии развития исследований в области графенов усилия специалистов направлены на разработку таких методов. Основные трудности приготовления графена связаны с невозможностью получения высококачественных образцов в ощутимых количествах, регулированием числа слоев и качества кристаллической решетки образца. Метод Новоселова не дает ни высокого качества, ни высокого выхода продукта; нужно преодолеть энергию ван-дерваальсовых взаимодействий между слоями без нарушения структуры первого, второго и последующих слоев, что затруднительно. Альтернативы: химическое отшелушивание слоев и их стабилизация, наращивание слоев на подложках из органических прекурсоров и попытки каталитического выращивания графена прямо на субстрате. Микромеханическое отшелушивание слоёв графита; метод Новосёлова (метод скотча) Впервые Г был получен в 2004 г. К. Новоселовым и А. Геймом на первый взгляд довольно простым способом: образец ВОПГ помещали между лентами скотча и последовательно отшелушивали слои, пока не остался последний тонкий слой. Среди этих пленок были как 1сГ (названные графеном), так и мсГ с небольшим числом слоёв. После отшелушивания

пленки прижимались к стандартной подложке Si/SiO₂; таким путём достигалась стабилизация двумерной плёнки Г. Горизонтальные размеры пленок составляли около 10 мкм. Метод получил название метода отшелушивания (отдираания слоёв) или метод скотча. Однако, этот метод, являясь с виду простым и удобным, на самом деле трудно воспроизводим и позволяет получать лишь очень небольшие (не более 0.001 мг) количества Г. В то же время, именно на этих образцах, состоящих из плёнок углерода с атомарной толщиной, впервые были измерены проводимость, эффект Шубникова-де Гааза, эффект Холла и т.п. Исходным для получения графена служат пластины ВОПГ толщиной ~1 мм. На первом этапе на верхней части пластины формируют выступающее плато - «плоский холмик» высотой ~5 мкм, площадь которого варьируется от 20 мкм² до 2 мм². На стеклянной пластинке создается свежеприготовленный слой фоторезиста толщиной ~1 мкм; образец структурированной Графит Механическое расщепление ВОПГ (exfoliation) Прямое диспергирование графита в различных растворителях Окисление графита (химическое и электрохимическое) Получение дисперсии оксида графита (ГрО) Восстановление ГрО Химически восстановленный ГрО Термически восстановленный ГрО Диспергирование пенографита в различных растворителях Получение графена методом CVD Метод «выпотевания» углерода из растворов в металлах или при разложении карбидов другие методы получения графена. Основные методы получения графена. ВОПГ O₂, плазма Подложка Si/SiO₂ Ткачев с.в. поверхностью прижимается к фоторезисту (в качестве подложки используется стандартная пластина n-допированного кремния, покрытая слоем SiO₂ толщиной 300 нм). После отжига плато прикрепляется к слою фоторезиста; это позволяет отделить его от остатка образца ВОПГ. Затем скотч-ленту прижимают к поверхности плато и резко отдирают от неё; на ленте остаётся несколько слоёв графита чёрного цвета. Операцию повторяют до тех пор, пока на поверхности подложки не исчезнет чёрная окраска графита. Пластину помещают в ацетон и вымывают резист из-под остатка графита. При этом пластина с толщиной

слоев меньше 10 нм прочно фиксируется на поверхности SiO_2 , по-видимому, за счёт ван-дер-ваальсовых или капиллярных сил. Метод требует гигантского терпения. У многих не очень опытных экспериментаторов он не воспроизвёлся. В то же время, если набить руку, то можно получать хорошие образцы площадью до 100 мм². Более подробного описания методики эксфолиации графита нет; отдельные уточнения приводятся почти в любой работе, где для получения однослойного графена использовался метод Новосёлова. Методы получения однослойного графена Способ Новосёлова - последовательная механическая эксфолиация графитовых слоёв - (другое название - метод скотча) при его кажущейся простоте и доступности, не может служить основой для создания метода получения однослойного графена в значительных количествах. Это ювелирная, изящная работа; так полученный однослойный графен составляет пренебрежимо малую часть среди основной массы образующихся тонких графитовых чешуек (~1 из 100). Трудно себе представить, как можно было бы тиражировать этот процесс с целью получения ощутимых количеств однослойного графена. Это утверждение не противоречит тому факту, что в десятках работ чешуйки однослойного графена получали по методу Новосёлова и с успехом использовали для изящных физических и химических экспериментов. Поэтому, сразу же после первых публикаций об уникальных свойствах однослойного подвешенного графена начался активный поиск методов получения этого наноматериала в больших количествах. Послойное расщепление графита в жидкостях при действии ультразвука Энергия связи между слоями в графите составляет 16.75 Дж/моль. Для последовательного отделения монослоев и их стабилизации в жидкости необходимо, чтобы энергия взаимодействия растворителя с поверхностью графена (энергия сольватации) была того же порядка, что и энергия связи между слоями. Поэтому выбор растворителя для успешного диспергирования графита имеет большое значение. Так, простое использование ПАВ (додецилбензилсульфата Na) при действии ультразвука на порошок графита в воде даёт набор чешуек с широким распределением по

толщине (количеству слоёв) от 1-го до 16; из этого числа лишь 3 составляют однослойные чешуйки. При повторной обработке продукта ультразвуком однослойных чешуек не увеличивается. Поскольку данные по энергиям сольватации графена отсутствуют, исследователи для выбора растворителя пользовались результатами работ по диспергированию углеродных нанотрубок в различных растворителях. Графит диспергировали в N-метилпирролидоне (NMP), N, N-диметилацетамиде, γ -бутиролактоне, 1,3-диметил-2-имидазолидиноне и т.п. растворителях. Во всех случаях получается смесь продуктов с разным содержанием 1сГ. Так, при диспергировании в NMP содержание 1сГ в смеси составляло 12 масс, но в пересчёте на исходный графит эта величина не превышала 1 масс. Можно проводить повторное диспергирование крупных фракций и тогда выход однослойного графена Рис. 15. Дисперсия однослойного графена в N-метилпирролидоне (концентрация 1сГ ~ 0.01 мг/мл, выход ~ 1).

Наносистемы. В качестве реагента, способствующего расщеплению графита на отдельные слои, предложено использовать 1-пиренкарбоновую кислоту; считается, что движущей силой процесса служит π - π взаимодействие пирена с π -системой графитовых слоёв. Дисперсии 1сГ в воде в присутствии ПАВ и в перечисленных выше растворителях устойчивы в течение нескольких недель. Качество (электрофизические и прочностные свойства) образовавшегося продукта оценить трудно, так как каждая чешуйка однослойного графена покрыта с двух сторон ПАВ или молекулами растворителя. Так, после высушивания на воздухе плёнки, полученной в результате фильтрования через специальный фильтр дисперсии однослойного графена в NMP и её прокаливании при 400С в вакууме, содержание оставшегося в образце NMP достигало по разным оценкам от 7 до 12 масс. С другой стороны, можно использовать более простые растворители, не содержащие донорных атомов. Так показано, что при диспергировании ВОПГ в дихлорэтаноле под действием УЗ образуется устойчивая дисперсия, после стояния в течение часа осаждается крупная фракция; оставшийся раствор содержит дисперсию смеси чешуек,

содержащих от 1 до 10 слоев. Пептиды как полифункциональные молекулы также можно химически привязывать к поверхности графена. Чешуйки окиси графита содержат большое число функциональных групп различных типов; их функционализацию может быть легко осуществлена с использованием так называемых исламизирующих реагентов, ассортимент которых в настоящее время достаточно широк. Тот же приём использован для гидрофобизации поверхности окиси графена при взаимодействии с октадециламином. Дисперсии графена и его аналогов в органических растворителях Один из наиболее перспективных способов получения материалов на основе графенов состоит в создании однородной дисперсии графенов в органических растворителях, которая может быть далее использована для получения макроскопических материалов на основе графенов. Как всякий нано объект, 1сГ характеризуется высокой поверхностной энергией. Хотя количественные оценки пока отсутствуют, определённые проявления этого эффекта имеются. Показано, что наилучшим растворителем для графенов является ДМФ; за ним идут N-метилпирролидоне, диметилсульфоксид, этанол и ацетонитрил, в то время как ацетон и ТГФ для этих целей непригодны. Отмечено, что Г может адсорбировать (и десорбировать) различные молекулы и ионы: O₂, N₂, CO, CO₂, NO, NO₂, NH₃, K⁺, OH⁻ и др. Показано, что электрофизические характеристики Г существенно меняются в зависимости от природы и концентрации сорбированных на его поверхности молекул или ионов. Эти наблюдения дают основания считать, что Г может служить основой для создания газовых сенсоров. Приведённые выше примеры показывают, что существуют пути химической модификации однослойного графена, «точечного» изменения его электрофизических характеристик, направленного создания «дефектов» структуры. Это создаёт предпосылки для развития углеродной электроники на основе графена и его производных. Графен является сопряжённой π-системой, состоящей из большого числа конденсированных ароматических колец. Исследование координационных возможностей такого богатого электронами, легко поляризуемого лиганда

как по отношению к ионам металлов, так и в особенности, к наночастицами - актуальная задача. Взаимное влияние друг на друга графена и металлосодержащих наночастиц может привести к созданию новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Известно, что лиганды определяют не только стабильность и растворимость наночастиц, но и основные характеристики наночастиц; связано это с тем, что большинство физических эффектов (спектральных, магнитных и др.) возникают на поверхности частиц, где влияние лигандов определяющее. Появление нового типа лигандов открывает широкие возможности для модификации свойств наночастиц. Со своей стороны, координация с наночастицами одно-, двух и многослойного графенов позволит экспериментально оценить изменение координационной ёмкости (поляризуемой) при изменении числа слоёв. Работ в этом направлении пока немного. К капле дисперсии многослойного графена, полученного диспергированием ВОПГ в дихлорэтаноле, добавлена капля раствора CoCl_2 в метаноле. Затем эту сеточку нагревают до 320°C в течение 2 часов. Образуются наночастицы кобальта на графене размером 3 нм. Получены также кристаллы оксидов и гидроксидов металлов группы железа (Fe , Co , Ni); в качестве подложек использовали чешуйки окисленного графена. Кроме $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с помощью предложенной методики авторы синтезировали на поверхности графенов нано кристаллы C $\text{O}(\text{OH})$ и Fe_2O_3 . Создание композитов графена с металлосодержащими наночастицами выступает одной из перспективных областей в химии. Наносистемы губин с.п., ткачев с.в. В этих работах показана возможность получения таких композитов модифицированием GrO и последующим его восстановлением. Помимо этого, такие системы могут использоваться и в топливных элементах, а также в качестве газовых сенсоров. Отмеченные выше уникальные физические свойства заставляют относиться к графену как к весьма перспективному объекту нанотехнологии, на основе которого могут быть получены материалы нового класса, обладающие выдающимися потребительскими свойствами. Вскоре после открытия графенов в 2004 г. возникло множество

исследовательских групп, работающих над развитием новых методов получения этих регулярных углеродных структур, представляющих собой плоские двумерные слои, выложенные атомами углерода. Цель этих работ состоит в разработке относительно простой и недорогой процедуры получения макроскопических количеств графенов и материалов на их основе с тем, чтобы сделать этот уникальный материал доступным для прикладного использования. С материаловедческой точки зрения однослойный графен - слой толщиной 0.35 нм как таковой не может быть материалом, -это вещество. Вопрос о том, как из однослойного графена сделать материал и не потерять (или, если потерять - то минимально) его уникальные свойства - это общий вопрос создания материалов из наночастиц различного состава. Здесь имеется несколько направлений: мягкое компактирование, фиксация на подложках различной природы и введение в матрицы, неорганические или полимерные. Рассмотрим, как эти подходы можно использовать в случае графена. А) Компактирование Поскольку латеральные размеры графеновых чешуек составляют 0.5-1 мкм, можно подобрать такой фильтр, на поверхности которого они собираются в виде тёмного слоя при пропускании дисперсии в растворителе. Получившаяся плёнка легко отделяется от поверхности фильтра. Эксперимент показал, что плёнка содержит помимо графена значительные количества растворителя (или ПАВ, если оно использовалось для стабилизации дисперсии), которые не удаётся удалить даже при длительном нагревании в вакууме. Свойства такой плёнки существенно отличаются от физических параметров подвешенного однослойного графена. О на мембранном фильтре и последующего просушивания на воздухе была получена блестящая мягкая бумага черного цвета, электропроводность которой составила 1.69×10^3 См/м, что считается вполне перспективным для дальнейшего использования. Как и у однослойного графена, проводимость такого листа бумаги в направлении, перпендикулярном поверхности, намного меньше. Для устранения компактировали восстановленные графеновые чешуйки вместе с многослойными углеродными нано трубками;

проводимость такой гибридной бумаги в сильной степени зависит от соотношения компонентов и морфологии материала. Б) Фиксация на поверхности подложек С самого начала работы с графеном исследователи искали пути фиксации чешуек однослойного (и многослойного) графенов на различных подложках. Прежде всего, это стандартные кремниевые пластины, покрытые слоем SiO_2 или полимерные плёнки. Был разработан метод осаждения пленки многослойного графена на диэлектрических материалах, устойчивых при высоких температурах (монокристаллический кварц, сапфир, плавленый SiO_2 и стандартная кремниевая пластина со слоем SiO_2 на поверхности. Преимущество графена состоит в том, что он термически стабилен и может подвергаться термообработке вместе с подложкой, на которую он осаждён. В качестве подложек для ряда задач предложено использовать прозрачные проводящие слои ИТО; проведено электрофоретическое осаждение чешуек окиси графена и восстановленного графена на ИТО. Затем подложку в течение нескольких часов подвергали травлению в водном растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (1 М/л). Некоторые пленки сворачивались в цилиндр либо сферу, а другие плавали на поверхности раствора благодаря силам поверхностного натяжения. Эти плавающие пленки извлекали из раствора с помощью стеклянной пластины SiO_2/Si или мембраны и тщательно промывали в депонированной воде. В) Введение в полимеры Получение материалов из чешуек графена, GrO или RGO может быть осуществлено путем введения их в матрицы полимеров разного состава. В этой работе для создания таких композитных материалов чешуйки GrO гомогенно распределяли в матрице ПВА, дальнейшее превращение привело к восстановлению GrO до восGrO внутри матрицы. Показано, что введение лишь 1.8 объемных восGrO в полимер привело к 150 увеличению предела его прочности на разрыв. Аналогично, добавление небольших количеств графена в эпоксидную смолу действует намного сильнее на увеличение ($\sim$ на 1 порядок) прочности и механических свойств композита, чем введение углеродсодержащих нанотрубок в тот же полимер. Было ясно, что такой

«нежный» объект не может остаться безучастным к структуре и дефектам той поверхности, на которую его переносят. Обнаружено, что многослойный графен на гладкой поверхности полимера может создавать стопки из нескольких слоев. Авторы полагают, что образование нано искажений может существенно влиять на свойства графена на поверхности. Для использования уникальных электрофизических свойств графена его вводят в электропроводящие полимеры. Наиболее часто в качестве проводящего полимера используют полианилин, известный своей доступностью и низкой стоимостью. Композиты PANI и RGO показывают хорошие свойства в качестве материалов в суперконденсаторах и литиевых батареях. Создание новых углеродных композитов на основе Г (например, 1сГрО/полианилин и др.) вызывает большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и с практической. В настоящее время сообщается о создании нового углеродного нанокompозита «нанотрубки + графен», состоящего из самоорганизованной структуры нанотрубок и Г. Г имеет форму листа из одного слоя атомов углерода, а нанотрубка может быть описана как 1сГ, свернутый в цилиндр. Несмотря на то, что они состоят из одних и тех же структурных фрагментов, их характеристики существенно отличаются. Из всех известных в природе материалов углеродные нанотрубки имеют самую высокую теплопроводность и механическую прочность, а Г имеет высокую подвижность электронов. Объединить эти свойства удалось, используя метод химического осаждения из пара в вакуумной камере. Созданный таким путём материал состоял из слоя многостенных нанотрубок, расположенных между несколькими слоями Г. Анализ литературных данных и проведенные эксперименты показали, что можно с успехом использовать традиционные пути создания материалов из нано объектов для получения материалов на основе графена. Наиболее предпочтительными методами при этом на настоящий момент представляются мягкое компактирование, фиксация на подложках различной природы и введение в матрицы, неорганические или полимерные. Вопрос о том, в какой

мере при этом сохраняются уникальные свойства однослойного графена остается открытым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, в настоящей обзорной статье приведены и анализированы [1-4] известные в литературе информации о свойствах графена и его использовании в разработке новых способов электроэнергии. При этом отмечании в будущем использовании в различных областях исследований.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Dresselhaus M.S., Araujo P.T. Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene // ASC Nano, 2010, 4, 11, 6297-6302.
2. Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Мартынов И.Ю., Сеземин А.В. Синтез соединений внедрения с HNO₃ // Вестн. Моск. Ун-та, 1999, 40, 6, 422-425.
3. Inagaki M., Suwa T. Pore structure analysis of exfoliated graphite using image processing of scanning electron micrographs // Carbon, 2001, 39, 915-920.
4. Kang F., Zheng Y.-P., Wang H.-N., Nishi Y., Inagaki M. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite // Carbon, 2002, 40, 9, 1575-1581.