

УДК 538.69:539.124

А.М. Зиятдинов

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА, ИХ СОЕДИНЕНИЯ И ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ*

(Институт химии ДВО РАН)

e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Представлены наиболее важные результаты синтеза и исследований нанографенов, нанографитов, а также соединений и пленочных структур нанографитов, полученные за последние годы. Обозначены перспективные направления их дальнейших исследований. Сделан вывод, что рассмотренные углеродные системы являются перспективными материалами элементной базы новой техники.

Ключевые слова: нанографит, интеркалированные соединения нанографита, пленочные структуры нанографита, краевые π -электронные состояния, химические реакции

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают различные наноразмерные углеродные системы (фуллерены, нанотрубки, графен, многослойные графиты и др.), обладающие широким спектром уникальных физико-химических свойств [1]. Одним из них является нанографен. Он представляет собой плоский образец графена нанометрического размера, обладающий двухмерной π -электронной системой. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной π -электронной системы и краевого π -электронного состояния позволяют рассматривать нанографиты и их соединения как новую мезоскопическую систему со специфическими свойствами, которые отличают их как от объемного графита, так и от фуллеренов и нанотрубок. Благодаря своему промежуточному положению между объемным графитом и ароматическими молекулами, нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами. В настоящем обзоре кратко изложены основные достижения в области синтеза и исследований нанографенов, нанографитов, а также их соединений и пленочных структур, полученные за последние годы.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

В произвольном нанографене края содержат случайную комбинацию седло- и зигзагообразных участков. Расчеты показывают, что электронная структура нанографена критически зависит от формы его краев [2, 3]. В нанографенах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое π -электронное состояние. Оно не присуще макроскопическому графиту и не порождено краевыми σ -связями, а обусловлено особенностями топологии сетки π -электронов зигзагообразных краевых рядов атомов. Энергетические зоны, соответствующие π -электронам зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний (рис. 1). Плотность заряда в краевом состоянии преимущественно локализована в зигзагообразных позициях.

В расчетах электронного строения нанографенов с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает. Что же касается нанографена и нанографита со случайной структурой краев, то выявить теоретически характерные детали их электронного строения пока не удастся ввиду сложности вычислений.

* Обзорная статья

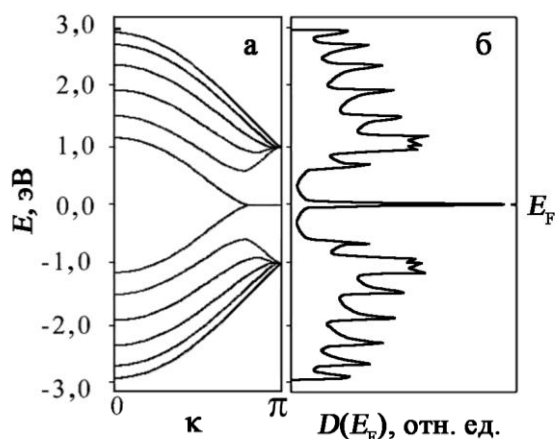


Рис. 1. Зависимости энергетических зон от волнового числа (а) и плотности электронных состояний от энергии (б) вблизи уровня Ферми для нанографеновой ленты, состоящей из шести зигзагообразных рядов [3]

Fig. 1. The dependences of energy bands on wavenumber (a) and densities of electronic states on energy (б) near the Fermi level for nanographene tape consisting of six zigzag rows [3]

В настоящее время ведется поиск путей выращивания нанографена и наногرافита с заданной структурой краев. Однако решение этой проблемы пока только начинает просматриваться. Поэтому эксперименты по изучению электронного строения нанографенов и нанографитов, в основном, нацелены на поиск и изучение краевых π -электронных и спин-поляризованных состояний в образцах с естественной геометрией краев. Одними из таких объектов являются активированные углеродные волокна (АУВ), представляющие собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов [1]. С использованием взаимодополняющих физических методов мы провели исследования структуры и особенностей электронного строения нанографитов в АУВ.

Для корректного определения структурных параметров нанографитов в АУВ нами была усовершенствована методика аппроксимации профиля экспериментального спектра рентгеновской дифракции теоретическими кривыми, рассчитанными в рамках модели Уоррена – Боденштейна. В результате было установлено, что значения некоторых структурных параметров нанографитов, найденных по этой методике, заметно отличаются от значений соответствующих параметров, определенных с помощью традиционно используемой для этих целей формулы Шеррера. Так, согласно уточненным данным [4], в изученных АУВ нанографиты состоят из 2-3 нанографенов, средний размер которых в плоскости $L_a = 2,67$ нм, а расстояние между ними $d_c = 0,345$ нм.

Для оценки плотности электронных состояний на уровне Ферми нанографитов мы воспользовались тем, что в некоторых из изученных

АУВ при низких температурах сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на локализованных спинах и спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) наблюдаются одновременно (рис. 2).

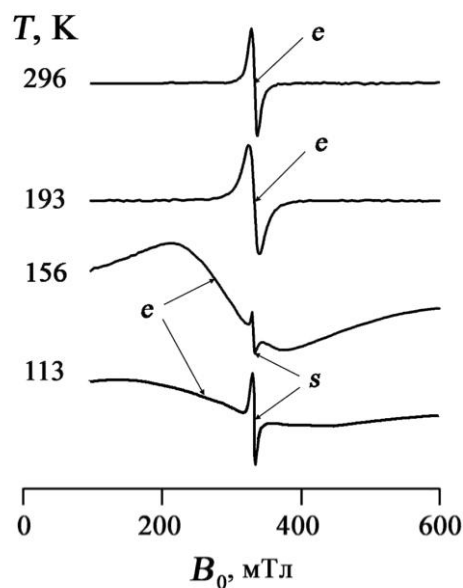


Рис. 2. ЭПР-спектр активированного углеродного волокна.

Сигналы «e» и «s» отвечают электронам проводимости и локализованным спинам соответственно

Fig. 2. ESR spectrum of the activated carbon fiber. Signals “e” and “s” correspond to the conduction electrons and the localized spins respectively

Как известно [5], интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов в АУВ с хорошей точностью можно определить из данных магнитной восприимчивости волокна при низких температурах (рис. 3). Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов носителей тока и локализованных спинов, можно легко оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов в АУВ. Такого рода оценки для волокон с удельной поверхностью ≈ 2000 м²/г показали, что плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в упорядоченном трехмерном графите. Полученный результат хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [2, 3], однако является неожиданным для наноразмерных графитов с естественной геометрией краев. Возможно, он связан с тем, что зигзагообразная форма краев графена и нанографена является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Напри-

мер, наноразмерные островки графенов, полученные на некоторых металлических подложках, как оказалось, имеют преимущественно зигзагообразные края [6–8].

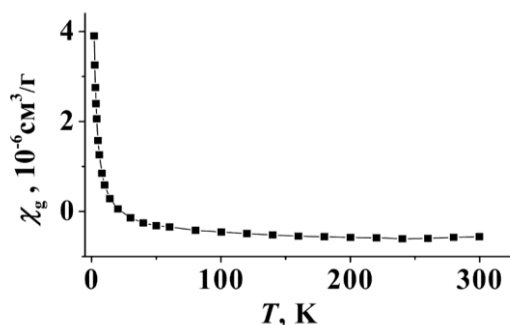


Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости активированного углеродного волокна от температуры. Точки отвечают экспериментальным значениям. Уравнение сплошной линии: $\chi_g = 1,318 \times 10^{-5} / (T + 0,9) - 0,61 \times 10^{-6}$
 Fig. 3. The dependence of specific magnetic susceptibility of the activated carbon fiber on temperature. Dots correspond to the experimental values. The solid line is described by the equation: $\chi_g = 1,318 \times 10^{-5} / (T + 0,9) - 0,61 \times 10^{-6}$

Наличие пика локальной плотности электронных состояний вблизи зигзагообразных участков графена было подтверждено также рядом авторов методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС).

И. Ниими и др. [9] методами СТМ и СТС выявили и исследовали края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈ 150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при тепловом взрыве (терморасширении) пластинки высокоориентированного пиролического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. На поверхности одного из них авторы методом СТМ выявили участки краев террасы с зигзагообразными и седлообразными краями, а методом СТС обнаружили вблизи участков террасы с зигзагообразными краями отчетливый пик локальной плотности состояний электронов, энергия которого на ≈ 20 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи участков террасы с седлообразными краями подобный пик не был найден. Отметим, что в рассматриваемой работе краевое π -электронное состояние было обнаружено авторами на краях не отдельного нанографена или графена, а фактически на периферии одного из нанографенов, образующих нанографит.

Путем специальной тепловой обработки наноразмерных частиц алмаза, расположенных на поверхности пластинки ВОПГ, можно вырастить отдельный нанографен. Его структура и электронное строение были изучены И. Кобайаши с соав-

торами [10]. Края нанографена с различной структурой были идентифицированы методом СТМ. В СТС-эксперименте вблизи края нанографена с зигзагообразной структурой также был зафиксирован отчетливый пик локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈ 30 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи края с чисто седлообразной структурой подобный пик плотности состояний не наблюдается. Однако, если край нанографена с седлообразной структурой содержит дефект, то около него также присутствует пик локальной плотности электронных состояний.

З. Клусек с соавторами [11] изучили методами СТМ и СТС графен, выращенный на поверхности поликристаллического иридия. Методом СТМ они идентифицировали на краях графена, осажденного на террасах кристалликов иридия, участки с зигзагообразной структурой. Данные туннельной спектроскопии вблизи таких участков однозначно указывают на наличие пика локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈ 25 мэВ ниже энергии Ферми.

Недавно были идентифицированы и изучены методами СТМ и СТС устойчивые краевые π -электронные состояния, формирующиеся на краях многоатомных вакансий в графене [12].

Таким образом, несколько независимых групп исследователей экспериментально доказали возможность образования стабильных краевых π -электронных состояний в графенах и нанографенах. Результаты этих экспериментов хорошо коррелируют с данными наших исследований плотности состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков АУВ.

Рассмотренные выше эксперименты были нацелены на поиск и изучение краевых π -электронных состояний, существование которых следует из теории. Наряду с такими работами, в последние годы получили развитие также экспериментальные исследования нанографитов, не привязанные к результатам расчетов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении были достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазмохимического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [13, 14]. Было установлено, что под воздействием такого поля нанографитовые пленки могут проявлять нелинейно-оптические свойства [13, 14]. Эти свойства нанографитовых пленок могут быть использованы при разработке на их основе быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов тирагерцового диапазона.

Проведенные нами исследования показали, что пленочные структуры нанографитов можно выращивать, также используя в качестве исходного нанографитосодержащего сырья активированные углеродные материалы – путем удаления из них при высокой температуре и вакууме функциональных групп, связывающих нанографиты между собой, и последующего диспергирования материала ультразвуком в различных жидких средах. При этом было замечено, что обработка «очищенного» волокна водородом или галогеном ведет к существенному увеличению степени его диспергирования.

СОЕДИНЕНИЯ И ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФЕНА И НАНОГРАФИТА

Расчеты электронного строения и магнитных свойств нанографенов показывают [15–17], что их можно изменить путем модификации химического состояния краевых атомов углерода. В частности, основное состояние нанографеновой ленты, у которой атомы углерода в зигзагообразных позициях противоположных краев находятся в химически неэквивалентных состояниях, может быть магнитным [16, 17]. Очевидно, важным этапом на пути к получению подобных соединений является разработка методов синтеза и синтез нанографенов и/или нанографитов, у которых подавляющая часть краевых атомов углерода образует химические связи с выбранным элементом (рис. 4).

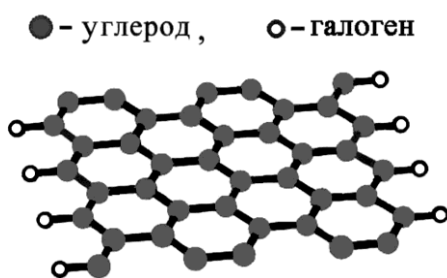


Рис. 4. Схематическое изображение нанографена с химически модифицированными краями
Fig. 4. Schematic representation of nanographene with chemically modified edges

Нами были найдены условия фторирования АУВ, при которых фтор образует ковалентные связи, преимущественно, с краевыми атомами углерода нанографитов – структурных блоков волокна, еще до начала образования таких связей с атомами углерода внутренних областей нанографитов [18]. Было установлено, что обработка АУВ молекулами хлора при комнатной температуре также ведет к образованию ковалентных связей между хлором и краевыми атомами углерода на-

нографитов, без образования таких связей с атомами углерода внутренних областей нанографитов [18]. Образование ковалентных связей между галогеном и краевыми атомами углерода нанографита приводит к изменениям плотности состояний носителей тока на уровне Ферми, значения g -фактора и скорости релаксации спинов носителей тока краевых π -электронных состояний. Полученный результат является важным этапом на пути к получению нанографенов и нанографитов с различным химическим состоянием противоположных краев, у которых, согласно расчетам [15–17], основное состояние может быть магнитным.

Структура и электронное строение нанографитов, образующих АУВ, зависят от природы и количества адсорбированного волокном вещества [19]. В частности, в волокне, адсорбировавшем воду, (002) рефлекс рентгеновской дифракции наблюдается при больших значениях угла 2θ , чем в исходном сухом волокне и в макроскопическом упорядоченном графите (рис. 5). Изменение положения (002) рефлекса рентгеновской дифракции при поглощении волокном воды свидетельствует об изменении периода идентичности нанографита вдоль направления, перпендикулярного к плоскостям нанографенов. Однако специально проведенный анализ показал, что из-за большой ширины (002) рефлекса невозможно отличить ситуации, когда он смещается на новую позицию или исчезает без смещения, а на его крыле, при другом значении угла 2θ , возникает новый (002) рефлекс. В то же время вопрос о характере связи между (002) рефлексамися исходного волокна и волокна, обработанного тем или иным веществом, имеет принципиальное значение, поскольку смещение (002) рефлекса свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния в нанографите, а зарождение нового (002) рефлекса, наоборот – о его увеличении.

Опираясь на данные систематических исследований различных АУВ, обработанных водой, мы пришли к выводу, что (002) рефлекс этих волокон можно рассматривать как отражение, отвечающее нанографитам, интеркалированным водой. Действительно, если указанное выше изменение положения (002) рефлекса при обработке АУВ водой считать следствием его непрерывного смещения, то его новой позиции в углах 2θ соответствует расстояние между слоями углерода в нанографитах $d_c = 0,322 \pm 0,005$ нм, что существенно меньше расстояния между слоями графена в макроскопическом упорядоченном графите ($d_c = 0,335 \pm 0,001$ нм). Для такого уменьшения расстояния между углеродными слоями к графиту

необходимо приложить осевое давление ≈ 35 кбар [20]. Развитие такого высокого давления в микропорах АУВ, например, в результате перехода воды в твердое состояние, маловероятно хотя бы потому, что в этом случае волокно должно деградировать, чего не наблюдалось даже при многократном повторении цикла сорбция–десорбция воды волокном.

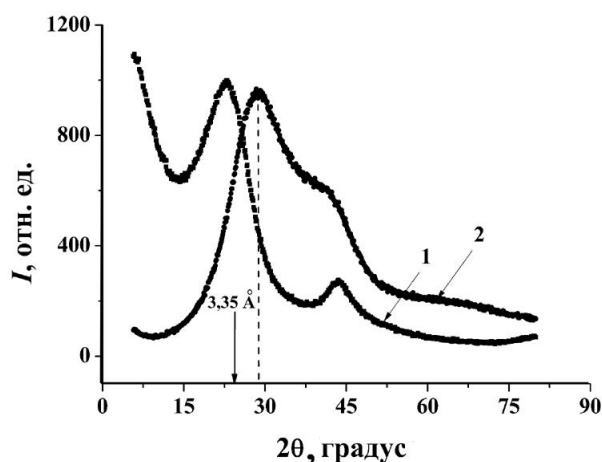


Рис. 5. Изменения (002) рефлекса рентгеновской дифракции активированного углеродного волокна при адсорбции молекул воды: 1–исходный образец; 2–образец после адсорбции молекул воды. Стрелка указывает положение (002) рефлекса макроскопического графита

Fig. 5. Changes in the (002) X-ray reflection of activated carbon fiber at adsorption of water molecules: 1–initial sample, 2–the sample after adsorption of water molecules. The arrow indicates the position of the (002) X-ray reflection of macroscopic graphite

Из всего сказанного ясно, что (002) рефлекс АУВ, обработанных водой, следует рассматривать как новое отражение. Оно отвечает периоду идентичности углеродных слоев в нанографите, равном $(0,322 \pm 0,005) \times 2 = 0,64 \pm 0,01$ нм. Естественно предположить, что такое значительное увеличение межслоевого расстояния в нанографите связано с внедрением в его галереи молекул воды. Отметим, что при этом плоскости молекул воды должны быть ориентированы относительно нанографенов практически перпендикулярно. При изучении спектров рентгеновской дифракции АУВ, обработанных другими веществами, нами были найдены дополнительные аргументы в пользу изложенной интерпретации природы (002) рефлекса АУВ, обработанных водой.

В АУВ, обработанных азотной кислотой (002), рефлекс рентгеновской дифракции так же, как и в волокнах, обработанных водой, наблюдается при большем, чем в спектре исходного волокна, значении угла 2θ . Этот результат интересен тем, что плотность азотной кислоты, в отличие от плотности воды, при кристаллизации увеличивается (кислота «сжимается»), и в этом смысле ее

возможный переход в твердое состояние в микропорах АУВ даже гипотетически не может привести к появлению высоких давлений, действующих на наночастицы графита (на стенки микропор). Если же (002) рефлекс АУВ, обработанных азотной кислотой, рассматривать как новое отражение, тогда его положению в углах 2θ отвечает межслоевое расстояние, равное $0,73 \pm 0,02$ нм. Заметим, что найденное значение межслоевого расстояния находится между значениями соответствующего расстояния в α - ($\approx 0,78$ нм) и β - модификациях ($\approx 0,66$ нм) соединения внедрения макроскопического графита с азотной кислотой [21].

Изложенные в обзоре результаты работ по синтезу и исследованию строения и свойств нанографенов, нанографитов, а также их соединений и пленочных структур свидетельствуют, что прорыв в данном направлении науки состоялся. Доказано существование краевых π -электронных состояний. Получены соединения нанографита с рядом веществ, в отношении которых макроскопический графит инертен. Предложены и реализованы различные способы выращивания пленочных структур нанографитов и выявлены их нетривиальные физические свойства. Освоены работы по дизайну краев нанографенов. Все это указывает на необходимость перехода к следующей фазе работ: решению фундаментальных проблем формирования функциональных материалов для новой техники на основе соединений и пленочных структур нанографенов и нанографитов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Президиумов РАН и ДВО РАН (проект № 12-И-П8-10) и ОХНМ РАН (проект № 12-И-ОХНМ-03).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kruger A. Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 476 p.
2. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. N 7. P. 1920-1923.
3. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 24. P. 17954-17961.
4. Саенко Н.С., Зиятдинов А.М. // Вестник ДВО РАН. 2011. Вып. 5. С. 123-128; Saenko N.S., Ziatdinov A.M. // Vestnik of DVO of RAS. 2011. V. 5. P. 123-128 (in Russian).
5. Weil J., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
6. Girit G.O., Meyer J.C., Erni R., Rossell M.D., Kisielowski C., Yang L., Park C.-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. // Science. 2009. V. 323. P. 1705-1708.
7. Yamamoto M., Obata S., Saiki K. // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 1637-1641.
8. Sabramanian D., Libisch F., Li Y., Pauly C., Geringer V., Reiter R., Mashoff T., Liebmann M., Burgdorfer J., Busse C., Michely T., Mazzarello R., Pratzner M., Morgenstern M. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. N 046801 (5 p.).

9. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. N 1. P. 43-48.
10. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. N 193406 (4 p).
11. Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. N 5. P. 1221-1227.
12. Ziatdinov M.A., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. // Abstracts Book. Graphene International Conference. Madrid: Phantoms foundation. 2012. P. 356-357.
13. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П., Волков А.П. // Приборы и техника эксперимента. 2005. Т. 48. Вып. 3. С. 84-89;
Mikheev G.M., Zonov R.G., Obratsov A.N., Svirko Yu.P., Volkov A.P. // Instruments and Experimental Techniques. 2005. V. 48. N 3. P. 349-354.
14. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 9. С. 88-94;
Mikheev G.M., Zonov R.G., Obratsov A.N., Svirko Yu.P. // Technical Physics Letters. 2004. V. 30. N 9. P. 750-752.
15. Saito R., Yagi M., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. N 6. P. 715-721.
16. Kusakabe K., Maruyama M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. N 092406 (4 p.).
17. Maruyama M., Kusakabe K., Tsuneyuki S., Akagi K., Yoshihide Y., Yamauchi J.J. // Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. N 2. P. 119-122.
18. Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М. // ЖНХ. 2012. Т. 57. Вып. 11. С. 1528-1534;
Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. // Russian Journ. Inorganic Chem.. 2012. V. 57. N 11. P. 1528-1534.
19. Зиятдинов А.М. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 5-11;
Ziatdinov A.M. // Ross. Khim. Zhurn. 2004. V. 47. N 5. P. 5-11 (in Russian).
20. Clarke R., Uher C. // Adv. Phys. 1984. V. 33. N 5. P. 469-566.
21. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 2. P. 139-326.