

Обзоры

УДК 546.26.162

Нанографиты, их соединения и пленочные структуры

А. М. Зиятдинов

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Российская Федерация, 690022 Владивосток, просп. 100 лет Владивостоку, 159.
Факс: (423) 231 2590. E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru*

Проанализированы методы получения и результаты исследования нанографитов, их соединений и пленочных структур. Значительное внимание уделено выяснению роли краевых π -электронных состояний в формировании физико-химических свойств нанографитов и их соединений. Указаны возможные способы получения новых типов соединений и пленочных структур нанографитов. Обсуждаются способы формирования и свойства новых композиционных материалов с нанографитом. Сделан вывод о перспективности рассмотренных углеродных систем в качестве материалов для новой техники.

Ключевые слова: нанографит, соединения нанографита, пленочные структуры нанографитов, композиты нанографитов, краевые π -электронные состояния, химическая активность.

В последние годы наноразмерные углеродные структуры с топологически разными π -электронными «мирами» (фуллерены, нанотрубки, графен и др.), благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, стали объектами интенсивных экспериментальных и теоретических исследований^{1–4}. К этому семейству принадлежит и нанографен — плоская сотовидная углеродная структура с двухмерной π -электронной системой, хотя бы один латеральный размер которой является нанометрическим (рис. 1, *a*). Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом (рис. 1, *b*). Наличие двухмерной наноразмерной сопряженной π -электронной системы и открытых краев делают нанографен специфичным мезоскопическим объектом,

отличающимся как от бесконечного графена, так и от не имеющих краев фуллеренов и цилиндрических углеродных нанотрубок с пренебрежимо малым влиянием на их свойства концевых атомов. Благодаря своему промежуточному положению между макроскопическим графитом и ароматическими молекулами, нанографены и нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений, в том числе обладающих нетривиальными электронными и магнитными свойствами. В настоящем обзоре рассмотрены способы получения, строение и физико-химические свойства нанографитов, их соединений, пленочных структур, композитов, а также некоторые подходы к решению задач, стоящих перед нанотехнологией этих перспективных объектов.

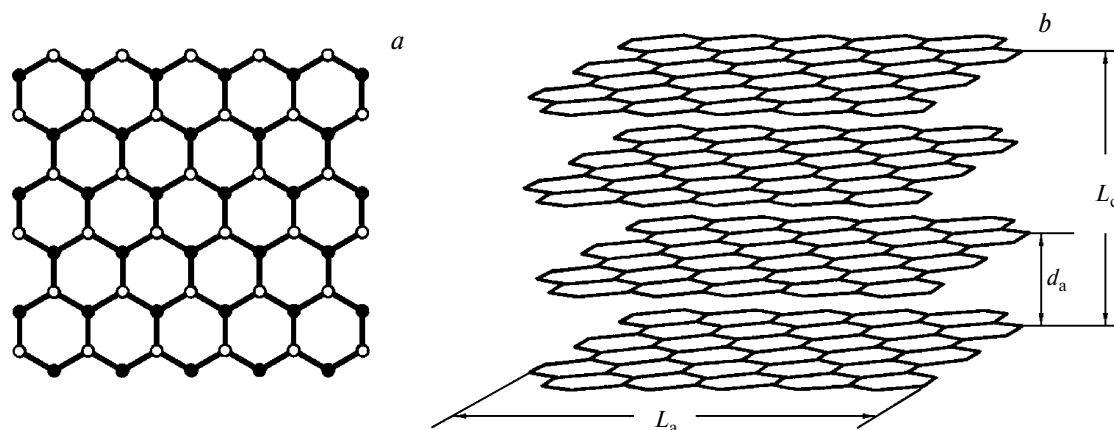


Рис. 1. Изображения идеализированного нанографена (а) и нанографита (b) с седло- и зигзагообразным строением смежных краев. В нанографене темными и светлыми точками обозначены атомы углерода разных подрешеток; L_a и L_c — размеры нанографита, d_c — расстояние между нанографенами.

Особенности электронного строения и магнитной структуры нанографитов

Нанографиты входят в состав многих углеродных материалов, а в некоторых из них являются структурообразующими элементами (блоками)^{4–13}. Активированные углеродные волокна (АУВ) в структурном отношении представляют собой трехмерную разупорядоченную систему нанографитов, отделенных друг от друга микропорами и аморфной фазой углерода^{4–7}. Активированные мезоуглеродные микрогранулы содержат систему частично упорядоченных нанографитов^{5,8,9}. Углеродные покрытия, полученные путем активации полимерных пленок, имеют хорошо ориентированную нанографитовую структуру^{5,10}. После высокотемпературного хлорирования карбидов, например, SiC, TiC и B_4C , остается углеродный каркас, представляющий собой трехмерную разупорядоченную систему нанографенов и нанографитов^{5,11–13}. В упомянутых выше углеродных материалах нанографиты связаны друг с другом небольшим числом функциональных групп и углеродных связей sp^3 -типа^{5,14}. Систему не связанных друг с другом нанографитов можно получить, например, обработкой при высоких температурах в инертной газовой среде порошка наноалмазов¹⁵. Похожие на нанографит структуры, окруженные многочисленными фрагментами различной природы, присутствуют также в углях¹⁶ и в некоторых видах сажи^{17–19}. Отметим, что сам нанографен — структурный элемент нанографита — был впервые получен в 2001 г. путем тепловой обработки наноразмерной частицы алмаза, размещенной на поверхности пластинки графита, и обладал латеральными размерами ~ 10 нм.^{20,21}

Типичные нанографиты имеют размеры 2–10 нм в плоскости и содержат до 10–15 турбостратно-упакованных нанографенов^{4–15}. В обычных условиях химические вещества из атмосферы, такие как кислород и различные соединения с кислородсодержащими функциональными группами, насыщают свобод-

ные σ -орбитали краевых атомов углерода нанографитов. Поэтому они не вносят вклада в электронное строение нанографита вблизи уровня Ферми. Тем не менее наноразмерность сопряженной π -электронной системы и значительный удельный вес поверхностных и краевых атомов придают нанографиту специфические свойства^{4,22–24}.

Расчеты показывают^{22–24}, что электронное строение нанографеновой ленты (бесконечной вдоль одного направления и имеющей нанометровый размер вдоль другого направления) критически зависит от формы ее краев. В лентах с зигзагообразными краями реализуются краевые π -электронные состояния, порожденные особенностями топологии π -электронов в зигзагообразных рядах атомов. Энергетические зоны, сформированные π -электронами зигзагообразных краев, характеризуются вблизи уровня Ферми частично плоским строением и, вследствие этого, в спектре плотности электронных состояний присутствует острый пик (рис. 2, а). В расчетах электронного строения нанографеновой ленты с седлообразными краями подобные краевые состояния не возникают (рис. 2, b). Плотность заряда в краевых π -электронных состояниях локализована преимущественно в зигзагообразных позициях (рис. 3). Вклад краевых состояний в электронное строение нанографеновой ленты вблизи уровня Ферми максимален при ее ширине в несколько нанометров²³. В этом случае $\sim 2\%$ от общего числа π -электронов нанографена сконцентрировано вблизи уровня Ферми. Однако и у ленты шириной ~ 10 нм вблизи уровня Ферми еще присутствует непренебрежимый пик плотности краевых π -электронных состояний²³. Примесь седлообразных участков в зигзагообразных краях нанографеновой ленты уменьшает влияние краев на электронное строение ленты вблизи уровня Ферми. Тем не менее в нанографеновых лентах, у которых $\sim 1/3$ краев имеет седлообразное строение, на уровне Ферми еще присутствует заметный пик плотности краевых π -электронных состояний²³.

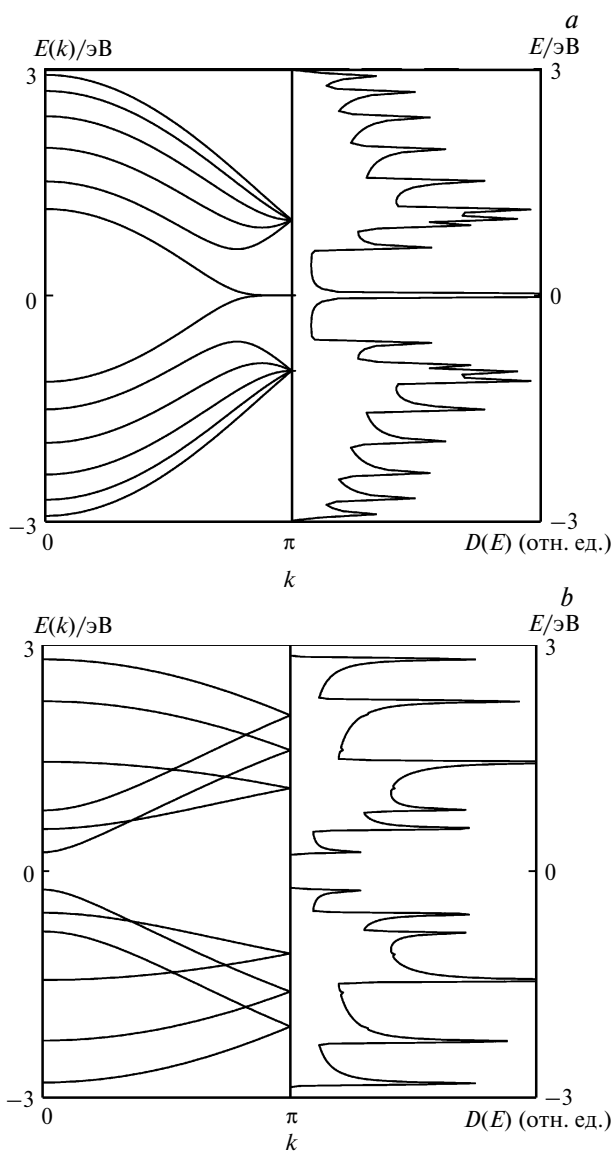


Рис. 2. Зонная структура энергетического спектра $E(k)$ и плотность состояний $D(E)$ нанографеновой ленты, состоящей из шести зигзагообразных (a) и шести седлообразных (b) рядов²³.

Детальные расчеты электронного строения полубесконечной нанографеновой ленты с зигзагообразными краями^{4,22,24}, выполненные с учетом электрон-электронных взаимодействий, указывают на большие значения магнитного момента на краевых атомах углерода и возможность формирования краевой цепочечной ферромагнитной структуры (рис. 4, a). На зигзагообразных участках краев нанографена ограничен-

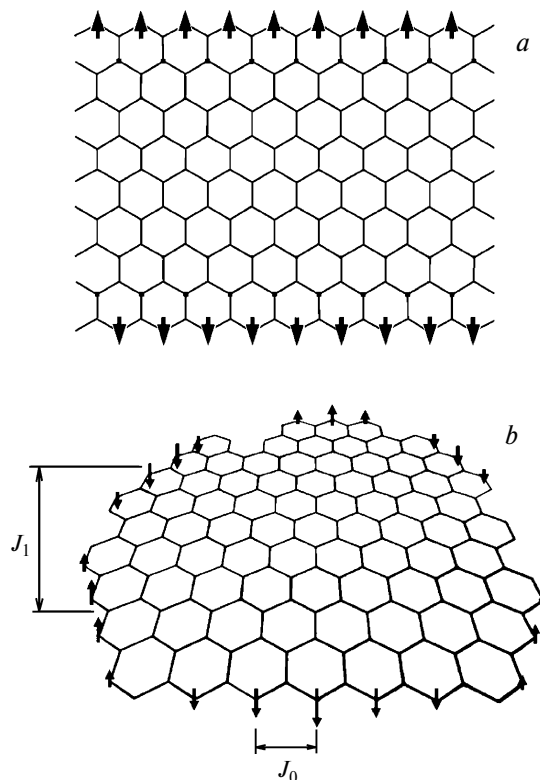


Рис. 4. Схематическое изображение краевой магнитной структуры в нанографене; (a) полубесконечная нанографеновая лента с зигзагообразными краями²²; (b) наноразмерный кусок графена с зигзагообразной формой некоторых краев²⁵; J_0 и J_1 — обменное взаимодействие соответственно внутри и между зигзагообразными участками краев.

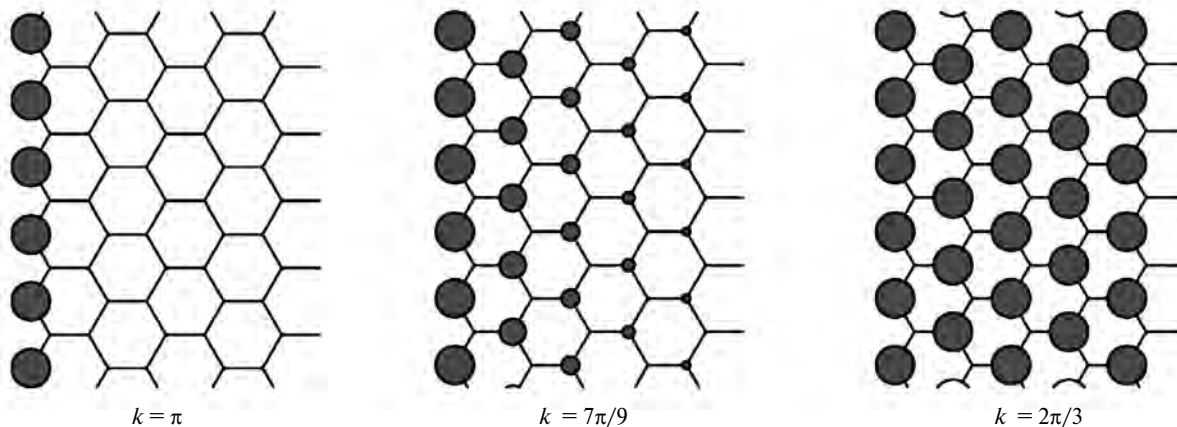


Рис. 3. Схематическое изображение плотности заряда вблизи зигзагообразного края графена для различных значений волнового вектора k . Радиус каждого круга пропорционален плотности заряда^{22–24}.

ного размера могут реализоваться спин-поляризованные состояния (рис. 4, *b*)²⁵. Что же касается искажений зигзагообразных краев нанографена вследствие электрон-фононного взаимодействия, то они согласно расчетам²⁶ возможны только при нереалистично больших его значениях.

В стопке турбостратно упакованных нанографенов с зигзагообразными краями периферийные π -электронные состояния сохраняются²⁵. Однако при упорядоченном расположении нанографенов в стопке их электронное строение зависит как от числа слоев, так и от типа упаковки^{27–29}. Так, например, в нанографите, содержащем нечетное (четное) число одинаково упакованных нанографенов, краевые π -электронные состояния присутствуют (отсутствуют)²⁹.

Несмотря на изложенные выше успехи теоретических исследований π -электронных состояний на краях сотовидных углеродных сеток, в настоящее время еще нет общепризнанной оценки соотношения энергий их седло- и зигзагообразных участков^{30–33}. Вследствие этого нет и возможности предсказать мотивы строения краев реальных углеродных сеток, тем более, когда они являются частью более сложных углеродных структур. Не существуют пока и технологии выращивания углеродных сеток с нужной геометрией краев (в то же время интенсивные изыскания в этом направлении ведутся и уже есть обнадеживающие результаты^{34,35}). По этой причине эксперименты, нацеленные на выявление краевых π -электронных состояний и изучение их влияния на свойства той или иной углеродной структуры, проводятся сегодня в основном на объектах с присущей их происхождению геометрией краев.

Прямые экспериментальные доказательства наличия пика плотности π -электронных состояний вблизи зигзагообразных участков краев сотовидной углеродной сетки были получены методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС)^{36–41}. Сами зигзагообразные участки краев углеродных структур в этих исследованиях были предварительно идентифицированы методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).^{36–41} Методами СТМ и СТС изучены³⁶ края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ~ 150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при терморасширении пластинки высокоориентированного пиролического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. Этими же методами исследованы³⁷ края нанографенов, выращенных на поверхности пластинки ВОПГ из наноалмазов посредством их специальной тепловой обработки. Методы СТМ и СТС использовали³⁸ также для изучения краев сотовидной углеродной сетки, выращенной на поверхности поликристаллического иридия. Во всех перечисленных работах вблизи зигзагообразных участков краев исследованных углеродных структур был выявлен отчетливый пик локальной плотности π -электронных состояний, энергия которого ниже энергии Ферми на 25 ± 5 мэВ.^{36–38} Вблизи седлообразных участков краев

изученных углеродных структур подобный пик не был зафиксирован^{36–38}.

Изучение методом СТМ многоатомных вакансий в графене, образовавшихся при его бомбардировке Ag^+ , показали, что их края тоже имеют протяженные участки зигзагообразной формы, возле которых формируются краевые π -электронные состояния, сохраняющиеся и после протонирования краевых атомов (рис. 5)^{39,40}. При исследовании методом СТС вблизи протонированных краев дефекта выявлено два пика локальной плотности π -электронных состояний (несколько выше и ниже энергии Ферми), порожденных^{39,40}, по-видимому, спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний. Эти данные согласуются с результатами изучения локальной плотности электронных состояний вблизи окисированных зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки микронного размера⁴¹. Однако в последнем случае расстояние от края вглубь образца, на котором «гаснет» избыточная плотность π -электронных состояний, на порядок больше соответствующего расстояния от протонированных краев многоатомного дефекта^{39–41}. Найденное отличие позволяет предположить, что атомы кислорода в карбонильных функциональных группах на краях углеродной сетки являются дополняемыми π -центрами.

Краевые π -электронные состояния существуют и в нанографитах. Об этом, в частности, свидетельствуют данные исследований методами ЭПР и измерения статической магнитной восприимчивости АУВ,^{42,43} а также результаты анализа околороговых тонких структур рентгеновских спектров поглощения различных нанографитовых структур^{44–46}.

Спектр ЭПР АУВ состоит из двух сигналов, имеющих одинаковые значения g -фактора, но существен-

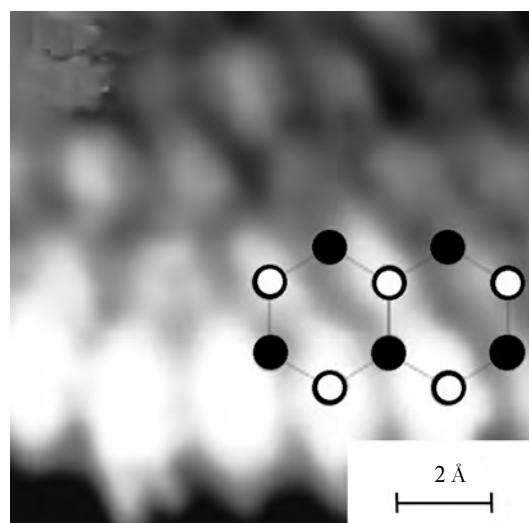


Рис. 5. Полученное методом СТМ изображение зигзагообразного участка края многоатомной вакансии в графене³⁹. Яркость точки пропорциональна локальной плотности π -электронных состояний.

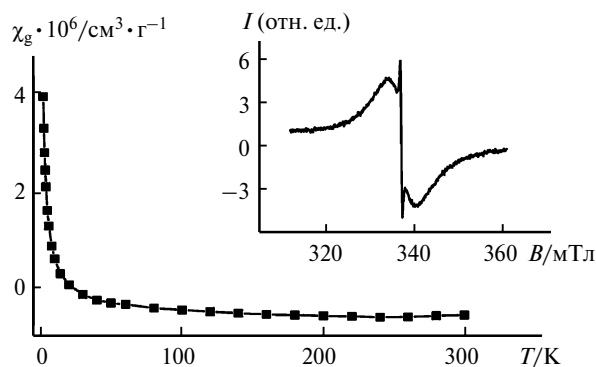


Рис. 6. Зависимость удельной магнитной восприимчивости АУВ от температуры⁴². Точки отвечают экспериментальным значениям, уравнение сплошной линии: $\chi_g = 1.318 \cdot 10^{-5} / (T + 0.9) - 0.61 \cdot 10^{-6}$. На вставке — спектр ЭПР этого же образца при 120 К.⁴²

но разные ширины (рис. 6, вставка)^{42,43}. При понижении температуры интегральная интенсивность широкого сигнала не изменяется (рис. 7, *a*), а в случае узкого сигнала изменяется приблизительно по закону Кюри (рис. 7, *b*)⁴³. На этом основании широкий сигнал можно отнести к спиновому резонансу на электронах проводимости (СРЭП), а узкий сигнал — к резонансу на локализованных магнитных моментах. Как известно⁴⁷, интегральная интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов с хорошей точностью можно определить с учетом данных измерения статической магнитной восприимчивости АУВ при низких температурах (см. рис. 6). Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов различной природы нетрудно оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов — структурных блоков образца. Вычисления такого рода показали^{42,43}, что она более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите и хорошо коррелирует с результатами расчетов

электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями^{4,22–25}. Тем не менее для нанографитов, имеющих присущую их происхождению геометрию краев, указанная оценка выглядит неожиданно большой. Это может быть связано с тем, что зигзагообразная форма краев нанографита является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Такое предположение имеет и экспериментальное обоснование. Например, у графенов⁴⁸ и нанографенов^{49–51}, выращенных на некоторых металлических подложках, как оказалось, края обладают преимущественно зигзагообразной формой. Кроме того, при изучении методом электронной микроскопии с атомным разрешением краев многоатомных вакансий в графене была зафиксирована реконструкция со временем седлообразных участков краев к зигзагообразному виду⁵². Отметим также, что в рамках модели электронного строения нанографита с краевыми π -электронными состояниями некоторое уменьшение интегральной интенсивности сигнала СРЭП (плотности электронных состояний на уровне Ферми) нанографитов, происходящее при контакте откачанного АУВ с атмосферой (см. рис. 7, *a*)⁴³, можно объяснить спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний, инициированным электрон-электронными взаимодействиями, которые увеличиваются при смещении энергии Ферми частицы к значению, соответствующему пику плотности ее краевых состояний.

Существование пика плотности π -электронных состояний вблизи уровня Ферми нанографитов подтверждает и вид околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения их порошков и агломератов^{44–46}. Так, в спектре порошка нанографитовых лент, состоящих из 2–40 слоев длиной 20–30 мкм и шириной 20–300 нм, на низкоэнергетическом крыле полосы, отвечающей переходам с уровня C1s на делокализованные π^* -электронные состояния, присутствует пик, энергия которого незначительно отличается от энергии Ферми графита⁴⁴. Схожие особенности имеют соответствующие спектры

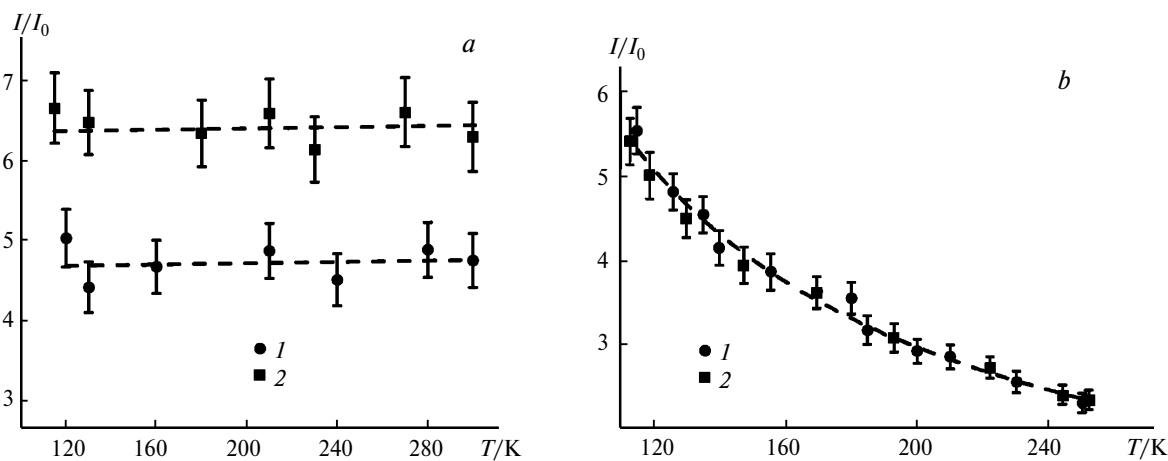


Рис. 7. Температурные зависимости интегральных интенсивностей широкого (*a*) и узкого (*b*) сигналов ЭПР АУВ;⁴³ 1 — исходный образец; 2 — образец после высоковакуумной откачки; I_0 — интенсивность сигнала ЭПР эталонного образца. Линии проведены только для удобства.

нанографитов в АУВ (см. лит.⁴⁵) и нанографенов, которые получены путем отжига углеводородного материала, осажденного из газовой фазы на платиновую пластинку⁴⁶.

В упомянутых выше работах при анализе данных исследований систем нанографитов акцент делался на электронном строении и свойствах отдельной наночастицы. Однако в ряде случаев эти же данные содержат важную информацию о свойствах и самой системы наночастиц. Например, возможность описания температурной зависимости магнитной восприимчивости АУВ выражением Кюри—Вейса с небольшой отрицательной температурой Вейса указывает на существование между локализованными в волокне спинами слабого антиферромагнитного взаимодействия^{42,53,54}. Поскольку краевые π -электронные состояния нанографита до ~ 1600 °С содержат около одного неспаренного электрона⁵⁴, можно считать, что рассматриваемое взаимодействие происходит между спинами электронов, находящимися на разных частицах. Это слабое взаимодействие при низких температурах может стать причиной существенного изменения магнитной структуры системы нанографитов^{53,54}. Так, при охлаждении АУВ, подвергнутых отжигу в инертной атмосфере вблизи температуры перколяционного фазового перехода металл—изолятор (~ 1200 °С), кривая температурной зависимости магнитной восприимчивости при 4—7 К имеет излом⁵⁴, характерный для перехода спиновой системы в стеклообразное состояние⁵⁵. Из данного результата следует, что ниже указанных температур система магнитных моментов в АУВ может пребывать в состоянии спинового стекла^{53,54}.

Пленочные структуры и композиты нанографитов

Рассмотренные в предыдущем разделе исследования нанографенов и нанографитов были инициированы интригующими результатами расчетов их электронного строения. Наряду с ними в последние годы получили развитие и экспериментальные работы по поиску свойств пленочных структур^{56–69} и композитов^{70–74} нанографитов, перспективных для их практического применения, которые при этом не вытекают непосредственно из расчетов электронного строения нанографитов. Наибольшие успехи в указанном направлении достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазменно-химического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения^{56–58}. В частности, обнаружено, что в таком поле пленки проявляют нелинейно-оптические свойства^{56,57}. Эти свойства могут быть использованы при разработке быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов тирагерцового диапазона. Имеются также наработки по применению фотовольтаического эффекта в нанографитовых пленках для создания на их основе анализаторов поляризации ла-

зерного излучения и датчиков углового положения поляризатора⁵⁸. С использованием нанографитных мезопористых пленок в качестве холодных эмиссионных катодов изготовлены опытные образцы катодлюминесцентных источников света, характеристики которых превосходят параметры лучших образцов светодиодных источников света^{59,60}. Несомненным преимуществом таких ламп является также то, что их излучению можно придать любой цвет путем добавления в нанографитовую пленку определенных фосфорсодержащих веществ⁶⁰. Изучение нанографитовой пленки микронной толщины, выращенной на кварцевой подложке методом газофазного осаждения, показало^{61–63}, что ее электрическое сопротивление скачкообразно увеличивается на четыре–пять порядков, когда напряженность приложенного электрического поля достигает некоторого фиксированного значения. Это свойство пленок может быть использовано при разработке на их основе бесконтактных ограничителей тока и смарт-чипов⁶¹. В метастабильном высокоомном состоянии рассматриваемые пленки способны найти применение и в качестве активных элементов сегментированных полупроводниковых детекторов излучения, чувствительность которых может на два–три порядка превышать таковые в случаях аналогичных детекторов, построенных на объемных активных элементах⁶¹. После перехода в высокоомное состояние нанографитовая пленка некоторое время излучает свет^{61,62}, что ранее наблюдалось в полупроводниковых углеродных волокнах в схожих экспериментальных условиях⁷⁵. Нанографитовые пленки способны также поглощать микроволновое электромагнитное поле и преобразовывать его в постоянный ток⁶³, что указывает на перспективность их дальнейших исследований с целью выяснения применимости в детекторах микроволнового поля. В рассмотренных выше работах^{56–63} частицы графита в пленках имели толщину всего в несколько нанометров, однако их средние латеральные размеры намного больше соответствующего размера нанографита ($l_a \approx 3$ нм), для которого теория предсказывает максимальный вклад краевых π -электронных состояний в электронную структуру вблизи уровня Ферми²³. Поэтому пока нельзя утверждать, что впечатляющие свойства этих пленок обусловлены краевыми π -электронными состояниями. Из сказанного очевидна важность развития работ, нацеленных на выращивание и изучение свойств пленочных структур графитовых частиц, у которых латеральные размеры близки к l_a .

В перспективном методе выращивания нанографитовой пленки из устойчивой дисперсии частиц графита, полученной из природного графита путем его дробления мощным ультразвуком в различных растворителях, средний латеральный размер частицы графита в пленке оказался порядка нескольких сотен нанометров⁶⁴. В пленочной структуре, которая выращена на стеклянной пластинке путем ее экспонирования в водной дисперсии коллоидного нанографита, полученного электрохимическим способом при

одновременном воздействии на раствор мощного ультразвука, частицы графита состоят из нескольких турбоэпитаксиально упакованных нанографенов со средним латеральным размером ~ 80 нм (следует отметить, что электрическое сопротивление указанной пленки крайне чувствительно к малым содержаниям NO_2)⁶⁵. В настоящее время нанографитовые пленки с наименьшим средним латеральным размером частиц графита (~ 3 нм) получены в опытах, в которых в качестве исходного сырья были использованы активированные углеродные материалы^{66–69}. В частности, такие пленки удалось вырастить путем выпаривания на различных подложках лиозоля нанографитов, полученного путем диспергирования ультразвуком АУВ (предварительно очищенных при высокой температуре и вакууме от функциональных групп) в различных жидких средах (рис. 8)^{68,69}.

Добавление нанографитов в различные матрицы в качестве наполнителя может не только существенно изменить присущие этим матрицам свойства, но и привести к формированию композиционного материала с качественно новыми характеристиками^{70–74}. Функционализация мезопористой углеродной пены нанографитами улучшает электропроводность ее перколяционной сетки и превращает ее в композиционный электродный материал, перспективный для применения в двухслойных конденсаторах и литий-ионных батареях⁷⁰. Покрытый тонкой пленкой железа и никеля нанографит, поверхность которого перед осаждением металлов функционализируется кислотой, эффективно поглощает микроволновое поле в диапазоне от 300 МГц до 1.5 ГГц, благодаря чему он представляет интерес для различных оборонных приложений⁷¹. Добавление нанографитов в материалы с изменяющейся фазой улучшает их теплопроводность⁷², что важно для технологии хранения энергии с использованием таких материалов. Добавление нанографитов в препреги углерод-углеродных композитов влияет на свойства конечного карбонизированного продукта⁷³. Небольшие добавки нанографита в препреги ($<1.5\%$ мас. доли) улучшают их механические свойства на десятки процентов, а более суще-

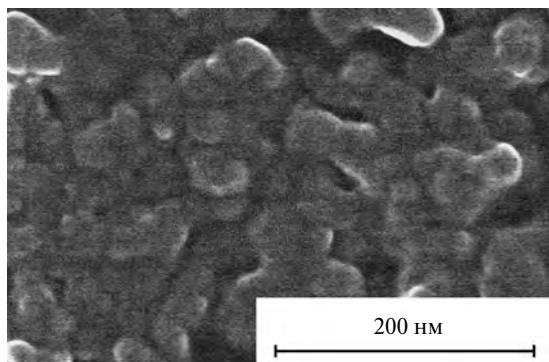


Рис. 8. Микроскопическое изображение нанографитовой пленки, выращенной выпариванием лиозоля нанографитов на кремниевой подложке⁶⁹.

ственные добавки нанографитов, наоборот, ухудшают эти же свойства конечного продукта. Полагают, что причиной ухудшения свойств материала при больших добавках нанографита в препреги является агрегация наночастиц, что ограничивает заполнение ими пор углерод-углеродного композита⁷³. Следует также отметить, что хорошо известные электрохимикам повышенная чувствительность и стабильность электродов, модифицированных углеродными нанотрубками, по отношению к фенолу и *n*-крезолу, как оказалось, являются не свойствами самих нанотрубок, как думали раньше, а определяются нанографитовыми примесями, привнесенными в электроды вместе с ними⁷⁴.

Соединения нанографитов

Нанографит может образовывать с реагентами, в зависимости от их природы и условий взаимодействия с ними, как ковалентные соединения^{44,45,76–79}, так и соединения с переносом заряда^{80–83}. С некоторыми реагентами нанографит может образовывать и «смешанные» соединения, в которых атомы углерода и реагента на периферии частицы связаны ковалентно, а в его внутренних областях они формируют соединение с переносом заряда^{45,81,82}.

Известны две разновидности ковалентных соединений нанографита: соединения, в которых ковалентные связи с реагентом образуют преимущественно краевые атомы углерода, — краевое ковалентное соединение нанографита (рис. 9, *a*) — и соединения, в которых такие связи присутствуют во всем объеме образца — объемное ковалентное соединение нанографита. Причиной существования двух видов ковалентных соединений нанографита является большая химическая активность краевых атомов углерода, имеющих ненасыщенные σ -орбитали, по сравнению с химической активностью атомов углерода внутренних областей нанографита, которые не имеют таких орбиталей. Есть также сведения⁸⁴, что химическая активность краевых атомов углерода зависит от конфигурации занимаемых ими позиций: на зигзагообразных участках края они химически более активны, чем на его седлообразных участках. Различие химической активности атомов углерода, расположенных на краях и во внутренних областях нанографита, позволяет подобрать такие условия синтеза, при которых формирование ковалентных связей между атомами углерода и реагента происходит в два этапа: сначала такие связи образуются преимущественно на периферии частицы, а затем, при изменении некоторых условий синтеза, они формируются и в ее внутренних областях. Отметим, что результаты теоретического анализа фторирования нанографена также указывают на возможность реализации реакции в два этапа: сначала на краях частицы, затем в ее внутренних областях⁸⁵. В настоящее время идентифицированы и изучены краевые ковалентные соединения нанографита с водородом^{25,39,76}, фтором^{45,77} и хлором⁷⁷. Высказано

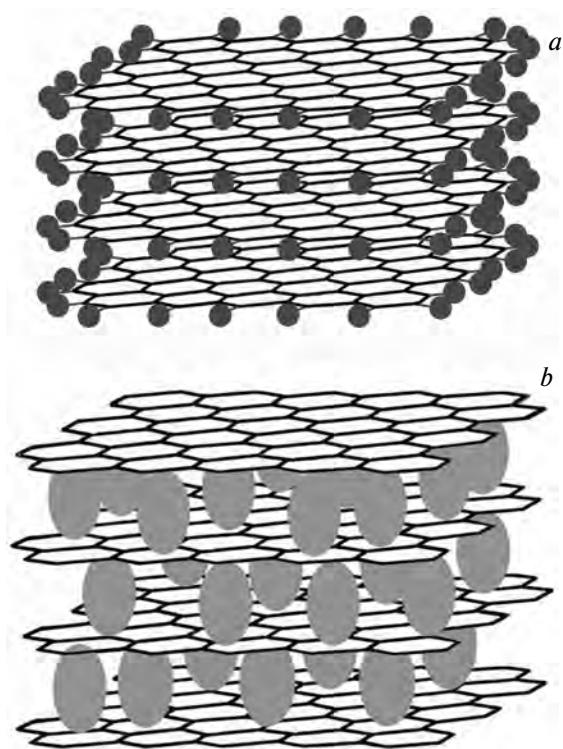


Рис. 9. Схематическое изображение краевого ковалентного соединения наногرافита (*a*) и интеркалированного соединения наногرافита (*b*); атомы (молекулы) реагента изображены соответственно кругами и эллипсами. Соотношения между размерами углеродной сетки и атомов (молекул) реагента выбраны только исходя из соображений наглядности рисунков.

предположение, что нанографит образует такие соединения также с бромом и иодом^{81,82}. В то же время пока идентифицированы и изучены только два объемных ковалентных соединения наногرافита — с фтором^{45,77} и кислородом^{78,79}.

Наиболее известным и относительно легко синтезируемым краевым ковалентным соединением наногرافита является его соединение с водородом. Обычно его получают путем выдерживания нанографитов с очищенными от функциональных групп краями в атмосфере водорода при ~ 1000 °С в течение 1 ч и более^{25,39,76}. При этом свободные σ -орбитали краевых атомов углерода насыщаются и, как следствие, связанный с ними парамагнетизм исчезает. Краевые атомы углерода могут образовывать связи как с одним, так и с двумя атомами водорода^{39,86}. По результатам расчетов⁸⁶ и СТМ-измерений³⁹ такие связи чередуются не хаотично, а образуют периодическую структуру (рис. 10).

Нанографит образует с фтором и краевое, и объемное ковалентные соединения^{45,77}. Согласно данным исследований околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения, ЭПР и статической магнитной восприимчивости продуктов взаимодействия газообразного фтора с АУВ при комнатной температуре атомы галогена при отношении $F/C \leq 0.4$ образуют ковалентные связи преимущественно с кра-

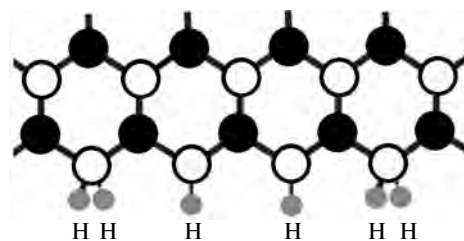


Рис. 10. Схематическое изображение цепочечной структуры, выявленной на протонированном зигзагообразном участке края многоатомной вакансии в графене³⁹.

евыми атомами нанографитов — структурных блоков образца⁴⁵. На этом этапе фторирования наблюдается уменьшение концентрации локализованных спинов, связанное с насыщением свободных σ -орбиталей краевых атомов углерода. При $F/C > 0.4$ фтор «атакует» атомы углерода и во внутренних областях нанографитов. При этом у атома углерода, смежного с «атакованным» фтором атомом, появляется свободная (ненасыщенная) σ -орбиталь с локализованным на ней спином⁴⁵. Концентрация спинов, локализованных на таких орбиталях, достигает максимума при $F/C \approx 0.8$. При больших значениях этого отношения доминирует процесс формирования ковалентных связей между атомами фтора и углерода внутренних областей нанографитов, имеющих свободные σ -орбитали. Этот процесс завершается по достижении значения $F/C \approx 1.2$, о чем, в частности, свидетельствует исчезновение сигнала ЭПР на локализованных спинах³⁹.

Фторирование АУВ можно осуществить также газом $B\text{rF}_3$, образующимся при термическом разложении $\text{Na}[\text{BrF}_4]$.⁷⁷ В этом случае степень фторирования нанографитов в АУВ зависит в основном от температуры. В рентгеновском фотоэлектронном спектре $\text{Cl}s$ -электронов АУВ, фторированных при ~ 155 °С, присутствует линия углерода, связанного с одним атомом фтора. Интегральная интенсивность указанной линии составляет 25–30% от общей интегральной интенсивности спектра $\text{Cl}s$ -электронов и коррелирует с процентным содержанием краевых атомов углерода в идеализированной нанографеновой частице в форме круга диаметром ~ 1.6 нм. Фторирование АУВ при температуре ≥ 300 °С приводит к образованию непроводящих соединений нанографитов, близких по составу к диграфитмонофториду $(\text{C}_2\text{F})_n$, состоящему, как полагают⁸⁷, из гофрированных попарно «сшитых» слоев sp^3 -гибридизованного углерода.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции в продукте взаимодействия АУВ с хлором при комнатной температуре при всех использованных концентрациях галогена ковалентные связи между ним и углеродом формируются преимущественно на периферии нанографитов⁷⁷. Эти связи относительно устойчивы и не разрушаются вплоть до ~ 150 °С. Определенная методом ЭПР концентрация локализованных спинов в АУВ по мере увеличения содержания хлора в образце убы-

вает на треть, что хорошо согласуется с данными об образовании при этом ковалентных связей между галогеном и краевыми атомами углерода.

Анализ изменений весов агломератов и порошков нанографитов при адсорбции молекул брома и иода и последующей десорбции галогенов из образцов при их откачке показывает, что, начиная с концентраций $Vr/C = 0.27$ и $I/C = 0.32$, адсорбция не является полностью обратимой^{81,82}. Сравнение данных измерений статической магнитной восприимчивости образцов с обратимой и необратимой адсорбцией галогенов показывает, что концентрация локализованных спинов в первых из них в 3–5 раз больше, чем во вторых. При этом исследования методом спектроскопии КР образцов на различных этапах адсорбции и десорбции не выявили изменений средних размеров нанографенов^{81,82}. Изложенные факты свидетельствуют в пользу формирования ковалентных связей между атомами углерода и частью адсорбированных атомов галогена. Очевидно, наиболее вероятными местами их формирования являются края нанографитов и структурных дефектов во внутренних областях частицы.

В нанографене π - и σ -орбитали атомов углерода взаимно ортогональны, поэтому насыщение его свободных краевых σ -орбиталей, казалось бы, не должно влиять на состояние π -электронов. Однако данные исследований методом ЭПР продуктов взаимодействия АУВ с галогенами показывают^{45,77,81,82}, что образование ковалентных связей между галогеном и периферийными атомами углерода нанографитов сопровождается изменениями значения g -фактора и скорости релаксации спинов π -электронов (рис. 11). Указанные изменения могут быть вызваны как трансформацией краевой π -электронной зоны, так и преобразованием части периферийных орбиталей sp^2 -типа в орбитали sp^3 -типа при насыщении краевых σ -орбиталей^{39,41}.

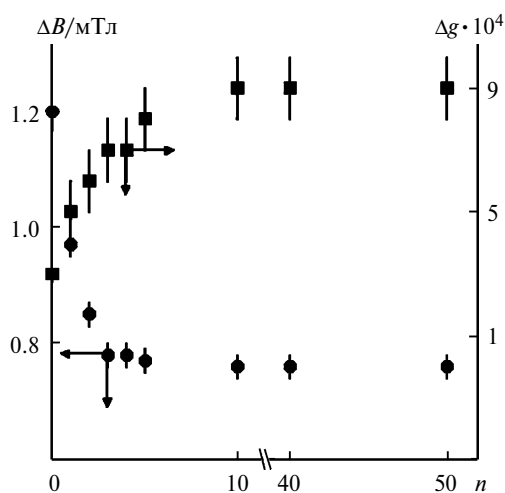


Рис. 11. Зависимости ширины (ΔB) и сдвига g -фактора ($\Delta g = g - g_c$) сигнала СВЭП в АУВ от количества (n) порций хлора, впущенных в реактор с образцом⁷⁷; ΔB пропорциональна скорости релаксации спинов носителей тока⁴⁷, $g_c = 2.0023$ — фактор спектроскопического расщепления свободного электрона.

Оксиды нанографита можно получить путем окисления терморасширенного графита, активации эпоксидных и эфирных групп оксида графита в монохлоруксусной кислоте, обработки активированного продукта мощным ультразвуком и последующего его диспергирования⁷⁸. Оксид нанографита был также получен из ультрадисперсного графита в процессе гидротермального синтеза⁷⁹. Исследования показали^{78,79}, что оксид нанографита, независимо от способа его получения, хорошо растворим в воде, фотолюминесцирует в диапазоне от видимого до ИК-света, биосовместим, пригоден для загрузки и доставки лекарственных средств к конкретным раковым клеткам. Однако следует отметить, что нанографиты можно сделать гидрофильными не только путем превращения их в ковалентное соединение оксида графита, но и в результате простой эмульсионной полимеризации на его поверхности, например, используя в качестве полимерного мономера молекулы метакрилата⁸⁸.

Хорошо известно⁸⁹, что наночастицы могут обладать нетривиальной магнитной структурой и проявлять магнитные свойства, нехарактерные для их макроскопических аналогов. Согласно расчетам^{90–92} основное состояние нанографеновой ленты, у которой противоположные зигзагообразные края находятся в химически разных состояниях (см., например, рис. 12), может быть магнитным. Однако это интересное предсказание теории пока не имеет надежного экспериментального подтверждения, в том числе из-за нерешенных проблем получения и идентификации таких соединений. Можно предположить, что они образуются при облучении низкоэнергетичными ионами (например, протонами, B^+ и Ag^+) химически модифицированных АУВ, т.е. волокон, состоящих из нанографитов, у которых подавляющая часть краевых атомов углерода ковалентно связана с другим элементом⁷⁰. Очевидно, в таких опытах из-за неодинаковой ориентации краев нанографитов относительно направления ионной бомбардировки существует некоторая вероятность появления различий в их химическом состоянии.

Далее рассмотрим интеркалированные соединения нанографитов (ИСНГ), которые образуются в результате реакции с переносом заряда между наногра-



Рис. 12. Схематическое изображение нанографена, у которого противоположные зигзагообразные края находятся в химически разных состояниях.

фитами и молекулами, внедрившимися в их межслоевое пространство (см. рис. 9, *b*). Известно, что макроскопический графит образует соединения с переносом заряда с одними веществами и не образует их с другими, хотя для последних известны соединения с переносом заряда с полициклическими ароматическими углеводородами. Например, графит с иодом не образует соединения с переносом заряда⁹³, однако существует такое соединение иода с периленом⁹⁴. В связи с тем, что по своей структуре нанографит находится где-то в «промежутке» между полициклическими ароматическими углеводородами и объемным графитом, его реакционную способность трудно предугадать, опираясь только на известные химические свойства макроскопического графита и полициклических ароматических углеводородов.

Работ по синтезу и изучению физико-химических свойств ИСНГ пока немного. Методом мессбауэровской спектроскопии изучен⁸⁰ продукт взаимодействия АУВ с молекулами иода. Спектр образца указывает на присутствие в нем наряду с нейтральными молекулами иода и небольшого числа ионов I_3^- , т.е. некоторые адсорбированные молекулы иода вовлекаются с нанографитами в реакцию с переносом заряда. Следовательно, при взаимодействии с этим галогеном нанографит ведет себя как более сильный донор электронов, чем его макроскопический аналог. Более детальные исследования продуктов взаимодействия порошка нанографитов с молекулами иода с использованием ряда физических методов показали⁸¹, что предельный размер нанографена, при меньшем значении которого иод не взаимодействует с сопряженной наноразмерной π -электронной системой и, как следствие, не внедряется в межслоевое пространство нанографита, составляет ~ 6 нм. Однако даже при образовании ИСНГ с иодом перенос заряда от углеродной сетки к интеркалату небольшой: так, в образце состава $C_{65}I$ он составляет 1 электрон на ~ 2000 атомов углерода⁸¹. Для сравнения, в интеркалированных иодом одностенных углеродных нанотрубках перенос заряда составляет 1 электрон на ~ 55 атомов углерода⁹⁵.

При обратимой сорбции АУВ молекул брома из жидкой фазы некоторая их часть также вовлекается в реакцию с переносом заряда с наружными слоями нанографитов и затем внедряется в их межслоевое пространство, образуя ИСНГ состава $C_{38}Br$.^{81,82} При одинаковых условиях взаимодействия нано- и макроскопического графитов с бромом перенос заряда в первом из них в несколько раз меньше, чем во втором (соответственно 1 электрон на ~ 2500 (см. лит.^{81,82}) и ~ 500 (см. лит.⁹³) атомов углерода), т.е. в этом случае нанографит ведет себя как более слабый донор электронов, чем его макроскопический аналог.

Характерным свойством макроскопического графита является его способность образовывать с одним и тем же веществом интеркалированные соединения с разными индексами стадии — числом слоев графита, расположенных между ближайшими слоями ин-

теркалата⁹³. Существование ИСНГ с разными индексами стадии пока установлено только для соединений нанографита с калием⁸². Согласно рентгеноструктурным данным продукт взаимодействия порошка нанографитов с калием при тех же условиях, при которых формируется первая стадия интеркалированного соединения макроскопического графита с этим элементом, представляет собой смесь нанографитов и ИСНГ первой, второй и третьей стадий⁸². В первой стадии ИСНГ с калием перенос заряда к углеродной сетке в 2.5 раза меньше, чем в соответствующем соединении макроскопического графита (соответственно 1 электрон на ~ 33 (см. лит.⁸²) и ~ 13 (см. лит.⁹³) атомов углерода)).

При внедрении в нанографит слабых акцепторов, таких как иод и бром, смещение уровня Ферми не превышает ширину краевой π -электронной зоны^{80–82}. При внедрении же в нанографит атомов калия уровень Ферми смещается за пределы краевой π -электронной зоны и, вследствие этого, ее влияние на свойства частицы значительно уменьшается⁸¹. В то же время в ИСНГ с бромом и иодом, несмотря на незначительное смещение уровня Ферми, сигнал СРЭП не наблюдается, в то время как в ИСНГ с калием, в котором смещение уровня Ферми более значительное, магнитный резонанс на делокализованных электронах легко фиксируется⁸¹. Указанное различие магнитных свойств ИСНГ с калием и галогенами можно объяснить с учетом некоторой примеси волновых функций «гостевых» молекул в волновую функцию электронов проводимости матрицы. Поскольку спин-орбитальное взаимодействие в атомах брома и иода существенно более сильное, чем в атомах калия, такая примесь, очевидно, приводит к столь значительному увеличению скорости релаксации спинов носителей тока в ИСНГ с галогенами, что сигнал СРЭП в них невозможно наблюдать стандартными методами. Отметим, что для акцепторных соединений внедрения макроскопического графита такая ситуация является скорее исключением, чем правилом^{93,96}. Данных же для акцепторных ИСНГ пока недостаточно даже для такого рода заключений.

Макроскопический графит является гидрофобным материалом и не образует с водой интеркалированного соединения. Но поскольку гидрофобность можно рассматривать и как малую степень гидрофильности, то между молекулами воды и любого тела, в том числе графита, всегда будут действовать, в большей или меньшей степени, межмолекулярные силы притяжения. Вопрос заключается лишь в том, в состоянии ли эти слабые взаимодействия вызвать фиксируемые изменения свойств рассматриваемого углеродного материала? Для некоторых наноразмерных углеродных систем ответ на этот вопрос уже получен. Так, например, установлено, что адсорбция молекул воды на одностенной углеродной нанотрубке (на свернутый графеновый лист) существенно увеличивает эмиссионный ток⁹⁷ и уменьшает ее дырочную проводимость⁹⁸. Расчеты показали⁹⁹, что выявленные из-

менения свойств нанотрубок можно объяснить переносом одного электрона на ~ 33 адсорбированных молекул воды. Изучение взаимодействия АУВ с молекулами воды также свидетельствует об изменении при этом структуры и магнитных свойств нанографитов^{42,43,100,101}.

В насыщенном водой АУВ (002)-отражение рентгеновской дифракции наблюдается при больших значениях угла 2θ , чем в исходном сухом волокне и в макроскопическом упорядоченном графите (рис. 13)^{42,43}. Изменение положения (002)-отражения в результате сорбции волокном молекул воды указывает на изменение периода идентичности нанографитов вдоль направления, перпендикулярного к плоскостям нанографенов. Однако из-за большой ширины указанного отражения невозможно определить, когда (002)-отражение смещается на новую позицию и когда оно исчезает без смещения, а на его крыле при другом значении угла 2θ возникает новое отражение. Если представленное на рисунке 13 изменение положения (002)-отражения рассматривать как следствие его непрерывного смещения, тогда его новому положению в углах 2θ отвечает расстояние между слоями углерода в нанографитах $d_c = 0.322 \pm 0.005$ нм, что заметно меньше соответствующего расстояния в макроскопическом упорядоченном графите: $d_c = 0.335 \pm 0.001$ нм. В макроскопическом графите для уменьшения расстояния между углеродными слоями до такого значения к нему необходимо приложить осевое давление ~ 40 кбар.¹⁰² Развитие столь высокого давления в микропорах АУВ, например, в результате перехода воды в твердое состояние, маловероятно хотя бы потому, что в этом случае АУВ должно деградировать, чего не наблюдалось даже при многократном повторении с ним цикла сорбция—десорбция воды. Из всего сказанного можно сделать вывод, что в насыщенном водой АУВ отражение при $2\theta \approx 29^\circ$ (см. рис. 13) является новым отражением, отвечающим периоду идентич-

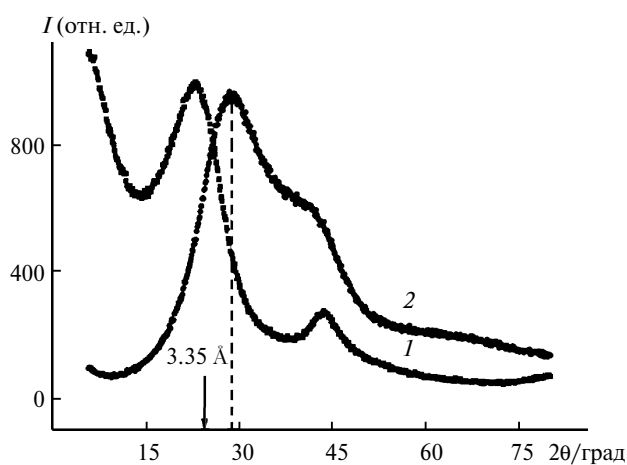


Рис. 13. Изменение положения (002)-отражения рентгеновской дифракции АУВ при сорбции воды^{42,43}; 1 — исходный образец; 2 — образец после сорбции воды. Стрелка указывает положение (002)-отражения макроскопического графита.

ности: $(0.322 \pm 0.005) \times 2 = 0.64 \pm 0.01$ нм. Такое значительное межслоевое расстояние в нанографите можно объяснить только внедрением в него молекул воды. Согласно расчетам¹⁰³ найденной величине межслоевого расстояния соответствует практически взаимно перпендикулярная ориентация плоскостей молекулы воды и нанографенов.

Данные ЭПР и магнитной восприимчивости показывают, что адсорбция молекул воды значительно подавляет парамагнетизм АУВ, связанный в основном с краевыми π -электронными состояниями нанографитов¹⁰⁰. С учетом происходящих при этом изменений структуры как самих нанографитов, так и их разупорядоченной системы указанный результат можно истолковать как переход (кроссовер) из парамагнитного в низкоспиновое состояние трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов¹⁰⁰.

В АУВ, выдержанных ~ 0.1 ч в «дымящей» азотной кислоте, (002)-отражение рентгеновской дифракции, так же как и в насыщенных водой АУВ, наблюдается при большем, чем в спектре исходных волокон, 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, воздействующих на наночастицы графита (на стенки микропор). Если же (002)-отражение в насыщенных азотной кислотой АУВ рассматривать как новое, тогда его положению в углах 2θ будет отвечать межслоевое расстояние 0.73 ± 0.02 нм. Отметим, что оно находится между значениями соответствующего расстояния в α - и β -модификациях интеркалированного соединения макроскопического графита с азотной кислотой (~ 0.78 и ~ 0.66 нм соответственно)^{93,104}. Более детальные исследования взаимодействия АУВ с парами «дымящей» азотной кислоты показали⁸³, что реакция с переносом заряда начинается на наружных гранях нанографитов, являющихся одновременно и стенками микропор. В дальнейшем, по мере внедрения молекул кислоты в межслоевые пространства нанографитов, в нее вовлекаются и внутренние слои нанографитов.

Хорошо известно¹⁰⁵, что в обычных условиях нанографит способен присоединить к себе в 3 раза больше ионов лития, чем макроскопический графит. Указанную сверхспособность нанографита к присоединению ионов лития можно легко объяснить^{106,107} при учете его краевых π -электронных состояний. Действительно, для атома лития, оказавшегося вблизи зигзагообразного края нанографита с насыщенными σ -орбитальными, существует некоторая вероятность переноса заряда на краевые π -электронные состояния, энергии которых близки к энергии Ферми, но несколько меньше энергии $2s$ -орбитали атома лития¹⁰⁷. Иными словами, нанографит может сформировать с литием специфическое краевое соединение с переносом заряда.

Таким образом, нанографен занимает промежуточное положение между графеном и ароматическими молекулами. Однако ряд свойств нанографена не имеет ничего общего со свойствами ни графена, ни ароматических молекул. Это позволяет рассматривать нанографены и их стопки (нанографиты) как самостоятельные нанокуглеродные системы, обладающие характерными физико-химическими свойствами.

Исследования нанографитов представляют значительный фундаментальный и прикладной интерес. Фундаментальный интерес к этим объектам обусловлен тем, что они являются наноразмерными сопряженными π -электронными системами с открытыми краями. С этим связаны отличие реакционных свойств нанографита от реакционных свойств его макроскопического аналога и возможность синтеза его специфических соединений, в которых атомы углерода образуют связи с выбранным элементом преимущественно на периферии частицы. Кроме того, в нанографитах, имеющих преимущественно зигзагообразные края, формируются специфические периферийные π -электронные состояния, обуславливающие его необычное электронное строение вблизи уровня Ферми и нетривиальные физико-химические свойства. Благодаря указанным особенностям, нанографиты стали объектами интенсивных исследований, направленных на выявление их новых качеств и особенностей проявления уже известных свойств в той или иной ситуации. В частности, большой интерес вызывают выращивание нанографитов с определенной геометрией краев, формирование и изучение свойств нанографитов с химически неэквивалентными состояниями противоположных краев, синтез интеркалированных и краевых соединений нанографита с литием, получение и изучение цепочечных структур на краях нанографитов, выращивание и исследование свойств пленок нанографитов и новых композиционных материалов, в которых нанографит является наполнителем.

К проблемам получения и изучения свойств нанографитов, их соединений, пленочных структур и композитов вплотную примыкают проблемы их прикладного использования. Решение этих проблем, в свою очередь, зависит от стоимости производства нанографитов, в том числе частиц с контролируемыми размерами и формой краев, которая в настоящее время еще высока. Тем не менее такие свойства нанографитов, как сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные показатели и нелинейно-оптические характеристики, а также нетривиальные магнитные свойства, позволяют надеяться, что они найдут применение в нанoeлектронике, измерительной технике, химической технологии, при хранении энергии, и это станет еще одним примером эффективного влияния фундаментальных исследований на научно-технический прогресс.

Работа выполнена при совместной финансовой поддержке Президиумов РАН и Дальневосточного от-

деления РАН (проект № 12-I-П8-10), Отделения химии и наук о материалах РАН и Президиума ДВО РАН (проект № 12-I-ОХНМ-03), а также Президиумов Сибирского отделения РАН и ДВО РАН (проект № 12-II-СО-04-011).

Список литературы

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Ekland, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, 1996, 368 pp.
2. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109.
3. A. Krueger, *Carbon Materials and Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germany), 2010, 475 pp.
4. T. Enoki, T. Ando, *Physics and Chemistry of Graphene: Graphene to Nanographene*, Pan Stanford Publishing Pte Ltd., Singapore, 2013, 476 pp.
5. H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam, 2006, 536 pp.
6. H. Fujimoto, *Carbon*, 2003, **41**, 1585.
7. Н. С. Саенко, А. М. Зиятдинов, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2013, **56**, 46.
8. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruyke, H. Kuwabara, *Carbon*, 1992, **30**, 1075.
9. C. Ishii, Y. Matsumura, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 5743.
10. M. Sato, H. Isobe, K. Yamamoto, T. Iiyama, K. Kaneko, *Carbon*, 1995, **33**, 1347.
11. S. Welz, M. McNallan, Y. Gogotsi, *J. Mater. Process. Tech.*, 2006, **179**, 11.
12. А. Е. Кравченко, Ю. А. Кукушкина, В. В. Соколов, Г. Ф. Терещенко, Е. А. Устинов, *Журн. прикл. химии*, 2008, **81**, 1605 [А. Е. Kravchenko, Yu. A. Kukushkina, V. V. Sokolov, G. F. Tereshchenko, E. A. Ustinov, *Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2008, **81**, 1733].
13. Л. А. Алешина, Д. В. Логинов, А. Д. Фофанов, Р. Н. Кютт, *Физика твердого тела*, 2011, **53**, 1651 [L. A. Aleshina, D. V. Loginov, A. D. Fofanov, R. N. Kyutt, *Phys. Solid State (Engl. Transl.)*, 2011, **53**, 1739].
14. A. Nakayama, K. Suzuki, N. Enoki, Kei-Ichi Koga, M. Endo, N. Shindo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 1996, **69**, 333.
15. V. Yu. Osipov, T. Enoki, K. Takai, K. Takahara, M. Endo, T. Hayashi, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. Ya. Vul', *Carbon*, 2006, **44**, 1225.
16. J. Qiu, Y. Li, Y. Wang, C. Liang, T. Wang, D. Wang, *Carbon*, 2003, **41**, 767.
17. M. S. Akhter, A. R. Chungtai, D. M. Smith, *Appl. Spectr.*, 1985, **39**, 143.
18. N. Fernandez-Alos, J. K. Watson, R. L. vander Wal, J. P. Mathews, *Combust. Flame*, 2011, **158**, 1807.
19. J. D. Kubicki, *Geochem. Trans.*, 2000, **7**, 41.
20. A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **348**, 17.
21. K. Harigaya, Y. Kobayashi, K. Takai, J. Ravier, T. Enoki, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, L605.
22. M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1996, **65**, 1920.
23. K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.*, 1996, **54**, 17954.
24. K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, *Phys. Rev. B.*, 1999, **59**, 8271.
25. T. Enoki, *Phys. Scr.*, 2012, **146**, 014008.
26. M. Fujita, M. Igami, K. Nakada, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1997, **66**, 1864.

27. C. P. Chung, C. L. Lu, F. L. Shyu, R. B. Chen, Y. C. Huang, M. F. Lin, *Carbon*, 2005, **43**, 1424.
28. K. Harigaya, T. Enoki, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **351**, 129.
29. F. L. Shyu, M. F. Lin, *Physica E*, 2003, **16**, 214.
30. P. Koskinen, S. Malola, H. Hakkinen, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 115502.
31. B. Huang, M. Lin, N. Su, J. Wu, W. Duan, B.-I. Gu, F. Lin, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 166404.
32. Y. Lin, A. Dobrinsky, B. I. Yakobson, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 235502.
33. D. Wei, F. Wang, *Surface Sci.*, 2012, **606**, 485.
34. S. Fujii, T. Enoki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 10034.
35. US Pat. 20130108839 (02/05/2013); *Chem. Abstr.*, 2013, **158**, 623038.
36. Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **241**, 43.
37. Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe, Y. Kaburagi, *Phys. Rev. B.*, 2005, **71**, 193406.
38. Z. Klusek, W. Kozlowski, Z. Waqar, S. Datta, J. S. Burnell-Gray, I. V. Makarenko, N. R. Gall, E. V. Rutkov, A. Ya. Tontegode, A. N. Titkov, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 1221.
39. M. Ziatdinov, S. Fujii, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, T. Enoki, *Phys. Rev. B.*, 2013, **87**, 115427.
40. T. Enoki, S. Fujii, M. Ziatdinov, K. Kusakabe, M. Kiguchi, T. Mori, *Faraday Discuss*, 2014, DOI: 10.1039/C4FD00073K.
41. M. Ohtsuka, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Enoki, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6868.
42. A. M. Зиятдинов, *Рос. хим. журн.*, 2004, **47**, № 5, 5—11 [*Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.)*, 2004, **47**, No. 5].
43. A. M. Ziatdinov, in *Nanostructures: Physics and Technology*, Eds Zh. Alferov, L. Esaki, Academic University, St. Petersburg, 2010, 168.
44. V. L. J. Joly, M. Kiguchi, Si-Jia Hao, K. Takai, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, J. Campos-Delgado, F. Lopez-Urias, A. Botello-Mendez, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.*, 2010, **81**, 245428.
45. M. Kiguchi, K. Takai, V. L. J. Joly, T. Enoki, R. Sumii, K. Amemiya, *Phys. Rev. B.*, 2011, **84**, 045421.
46. S. Entan, S. Ikeda, M. Kiguchi, K. Saiki, G. Yoshikawa, I. Nakai, H. Kondoh, T. Ohta, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 153126.
47. J. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, Wiley-Interscience, New Jersey, 2007, 664 pp.
48. Jifa Tian, Helin Cao, Wei Wu, Qingkai Yu, Young P. Chen, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 3663.
49. M. Yamamoto, S. Obata, K. Saiki, *Surf. Interface Anal.*, 2010, **42**, 1637.
50. D. Sabramanian, F. Libisch, Y. Li, C. Pauly, V. Geringer, R. Reiter, T. Mashoff, M. Liebmann, J. Burgdorfer, C. Busse, T. Michely, R. Mazzarello, M. Pratzler, M. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 046801.
51. S. K. Hamalainen, Z. Sun, M. P. Boneschanscher, A. Uppstu, M. Ijas, A. Harju, D. Vanmaekelbergh, P. Liljeroth, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 236803.
52. G. O. Girit, J. C. Meyer, R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yang, Cheol-Hwan. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science*, 2009, **323**, 1705.
53. A. Nakayama, K. Suzuki, T. Enoki, S. L. di Vittorio, M. S. Dresselhaus, K. Koga, M. Endo, N. Shindo, *Synth. Met.*, 1993, **57**, 3736.
54. Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, M. Endo, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 1744.
55. Г. А. Петраковский, *Успехи физ. наук*, 1981, **134**, 305 [G. A. Petrakovskii, *Sov. Phys. Usp. (Engl. Transl.)*, 1981, **24**, 511].
56. Г. М. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Н. Образцов, А. П. Волков, Ю. П. Свирко, *Приборы техн. эксперим.*, 2005, **48**, 84 [G. M. Mikheev, R. G. Zonov, A. N. Obratsov, A. P. Volkov, Yu. P. Svirko, *Instrum. Exp. Tech. (Engl. Transl.)*, 2005, **48**, 349].
57. Г. М. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Н. Образцов, Ю. П. Свирко, *Письма в Журн. тех. физики*, 2004, **30**, 88 [G. M. Mikheev, R. G. Zonov, A. N. Obratsov, Yu. P. Svirko, *Tech. Phys. Lett. (Engl. Transl.)*, 2004, **30**, 750].
58. Г. М. Михеев, Р. Г. Зонов, А. Н. Образцов, В. М. Стяпшин, *Письма в Журн. тех. физики*, 2008, **34**, 29 [G. M. Mikheev, R. G. Zonov, A. N. Obratsov, V.M. Styapshin, *Tech. Phys. Lett. (Engl. Transl.)*, 2008, **34**, 467].
59. A. N. Obratsov, A. P. Volkov, A. A. Zakhidov, *Appl. Surf. Science*, 2003, **215**, 214.
60. A. N. Obratsov, V. I. Kleshch, E. A. Smolnikova, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2013, **4**, 493.
61. S. G. Lebedev, *Adv. High Energy Phys.*, 2013, **2013**, 612582.
62. S. G. Lebedev, V. E. Yants, A. S. Lebedev, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2008, **590**, 227.
63. S. G. Lebedev, *Unconventional Electromagnetics in Carbonaceous Materials*, Nova Science Publishers, New York, 2010, 107 pp.
64. Ю. В. Иони, С. В. Ткачев, Н. А. Булычев, С. П. Губин, *Неорган. материалы*, 2011, **47**, 671 [Yu. V. Ioni, S. V. Tkachev, N. A. Bulychev, S. P. Gubin, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 2011, **47**, 597].
65. A. Serra, A. Buccolieri, E. Filippo, D. Manno, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 2012, **161**, 359.
66. US Pat. 8226801 (24/07/2012); *Chem. Abstr.*, 2011, **154**, 172031.
67. S. Mitani, M. Sathish, D. Rangappa, A. Unemoto, T. Tomai, I. Honma, *Electrochim. Acta*, 2012, **68**, 146.
68. А. М. Зиятдинов, *Изв. вузов: химия и хим. технология*, 2013, **56**, 3.
69. А. М. Зиятдинов, в кн. *Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН*, под ред. Ю. М. Кульчина, Дальнаука, Владивосток, 2013, с. 54.
70. C. Jo, S. An, Y. Kim, J. Shim, S. Yoon, J. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 5695.
71. A. Bhattachryya, M. Joshi, *Int. J. Nanosci.*, 2011, **19**, 1125.
72. M. Li, *Appl. Energy*, 2013, **106**, 25.
73. D. Bansal, S. Pillay, U. Vaidya, *Carbon*, 2013, **55**, 233.
74. E. J. E. Stuart, M. Pumera, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 5530.
75. L. R. Zhao, B. Z. Jang, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1996, **15**, 99.
76. T. Enoki, Y. Kobayashi, K.-I. Fukui, *Intern. Rev. Phys. Chem.*, 2007, **26**, 609.
77. Ю. М. Николенко, А. М. Зиятдинов, *Журн. неорган. химии*, 2012, **57**, 1528 [Yu. M. Nikolenko, A. M. Ziatdinov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 2012, **57**, 1436].
78. X. Sun, Z. Lin, K. Welscher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, *Nano Res.*, 2008, **1**, 203.
79. X. Zhan, S. Wang, M. Liu, B. Yang, L. Feng, Y. Ji, L. Tao, Y. Wei, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19013.
80. Y. Shibayama, H. Sato, T. Enoki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2000, **340**, 301.
81. B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, A. M. Rao, G. U. Sumanasekera, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B.*, 2001, **64**, 235407.
82. K. Takai, H. Kumagai, H. Sato, T. Enoki, *Phys. Rev. B.*, 2006, **73**, 035435.

83. Si-Jia Hao, K. Takai, J. V. L. Joly, T. Enoki, *J. Phys. Chem. Solids*, 2012, **73**, 1432.
84. De-En Jiang, B. G. Sumpter, Sheng Dai, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 134701.
85. R. Saito, M. Yagi, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**, 715.
86. T. Wassmann, A. P. Seitsonen, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 096402.
87. N. Watanabe, T. Nakajima, H. Touhara, *Graphite Fluorides*, Elsevier, Amsterdam, 1988, 263 p.
88. Q. Chen, X. Wang, Z. Wang, Y. Liu, T. You, *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, **8**, 52.
89. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков, *Успехи химии*, 2005, **74**, 539 [S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Homutov, G. Yu. Yurkov, *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**, 489–520].
90. K. Kusakabe, M. Maruyama, *Phys. Rev. B.*, 2003, **67**, 092406.
91. M. Maruyama, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki, K. Akagi, Y. Yoshihide, J. Yamauchi, *J. Phys. Chem. Solids*, 2004, **65**, 119.
92. N. Gorjizadeh, Y. Kawazoe, *J. Nanomaterials*, 2010, **2010**, 513501.
93. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, 1981, **30**, 139.
94. Z. Buffet, *Properties of the Perylene Iodine Complex*, McMaster University, Canada, 1997, 142 p.
95. L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**, 5560.
96. A. M. Ziatdinov, *Mol. Phys. Rep.*, 1997, **18/19**, 149.
97. K. A. Dean, P. von Allmen, B. R. Chalamala, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 1999, **17**, 1959.
98. A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal, C. Marliere, *Phys. Rev. B.*, 2000, **62**, 10000.
99. R. Pati, Y. Zhang, S. K. Nayak, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**, 2638.
100. H. Sato, N. Kawatsu, T. Enoki, M. Endo, R. Kobori, M. Satoshi, K. Kaneko, *Solid State Commun.*, 2003, **125**, 641.
101. M. Sliwinska-Bartkowiak, H. Drozdowski, M. Kempinski, M. Jazdzewska, Y. Long, J. C. Palmer, K. E. Gubbins, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 7145.
102. R. Clarke, C. Uher, *Adv. Phys.*, 1984, **33**, 469.
103. H. Ruuska, T. A. Pakkanen, *Carbon*, 2003, **41**, 699.
104. A. M. Ziatdinov, N. M. Mishchenko, *Solid State Commun.*, 1996, **97**, 1085.
105. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, *Science*, 1994, **264**, 556.
106. M. Nakadaira, R. Saito, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.*, 1997, **12**, 1367.
107. M. Yagi, R. Saito, T. Kimura, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.*, 1999, **14**, 3799.

Поступила в редакцию 11 февраля 2014;
после доработки — 28 июля 2014