

# ГРАФЕН И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Губин С. П., Ткачев С. В.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, 117901 Москва

Поступила в редакцию 10.10.2010

Представлен обзор литературы последних 3-х лет из ведущих журналов с высокими импакт-факторами, за исключением отечественных – до конца 2009 года пустых по графену. 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 уделено 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.

УДК 547.022.1/.4

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.



Рис.1. Нобелевские лауреаты по физике 2010 года Гейм А.К. и Новоселов К.С.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ (100)

#### 1. ГРАФИТ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ (101).

1.1. Углерод, модификации, графит. 1.2. Кристаллохимия графита (структура, дефекты). 1.3. Физические свойства графита. 1.4. Химические свойства графита. 1.5. Ковалентные соеди-

нения и интеркалированные соединения графита. 1.6. Бисульфат графита. 1.7. Окисленный графит. 1.8. Пенографит.

#### 2. НАНОФОРМЫ УГЛЕРОДА (106).

2.1. Наночастицы углерода.

#### 3. ГРАФЕН (108).

3.1. Дефекты. 3.2. Скручивание, волны. 3.3. Строение краёв графенового листа и его связь с электронными характеристиками графена.

#### 4. ТЕРМИНОЛОГИЯ (110).

#### 5. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА И ЕГО АНАЛОГОВ (111).

5.1. Микромеханическое отшелушивание слоёв графита, метод Новоселова (метод скотча). 5.2. Методика получения графена по Новоселову. 5.3. Методы получения однослойного графена. 5.4. Послойное расщепление графита в жидкостях при действии ультразвука. 5.5. Графитизация поверхности металлов. А. Осаждение графитизированных слоёв при термораспаде С-содержащих газов на поверхности металлических образцов. Б. «Выпотевание» углерода из растворов в металлах. 5.6. Графитизация поверхности SiC при испарении кремния. 5.7. Получение графена при «разрезании» нанотрубок. 5.8. Методы съёма с подложек графитизированных нанослоёв, их стабилизация и перенос на другие поверхности. 5.9. Получение графена и его аналогов из окисленного графита. 5.10. Восстановление чешуек окисленного графена.

#### 6. МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ГРАФЕНА (120).

А) Прямое визуальное наблюдение. Б) Спектроскопия КР. В) Сканирующая туннельная микроскопия. Г) Атомно-силовая микроскопия. Д) Динамическое рассеяние света.

#### 7. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ – СВОЙСТВА ГРАФЕНА (122).

7.1. Электрофизические характеристики. 7.2. Теплопроводность. 7.3. Механическая прочность. 7.4. Графен на подложках. 7.5. Как меняются свойства однослойного графена с увеличением числа слоёв?

#### 8. ХИМИЯ ГРАФЕНА И ЕГО АНАЛОГОВ (124).

8.1. Модификация О-содержащих функциональных групп. 8.2. Дисперсия графена и его аналогов в органических растворителях.

9. **МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА И РОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ (127).**

10. **МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ЕГО АНАЛОГОВ (128).**

А) Компактирование. Б) Фиксация на поверхности подложек. В) Введение в полимеры.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ (129).**

**ЛИТЕРАТУРА (129).**

## ВВЕДЕНИЕ

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», Независимая газета, НГ-наука 22.12.2010). Таким упрощенческим взглядам способствовали (вольно или невольно) сами авторы открытия в своих публичных выступлениях.

История возникновения интереса к графену подробно изложена в [1]; в дальнейшем внимание научного сообщества к графену возросло настолько, что число публикаций в рейтинговых журналах достигло 100 статей в месяц и продолжает увеличиваться. 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 наноэлектроники 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.

Вторая проблема этой бурно развивающейся области – это воспроизводимость результатов, тесно связанная с корректным и точным описанием экспериментов.

Прежде всего – что такое графен с химико-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 нанобъектами. 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 воспроизводимость 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 наноформам углерода; это – наночастицы углерода, углеродные микрогранулы, в том числе – пустотелые, ультрадисперсный 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 наноформ 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.

## 1. 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 наноформ углерода.

### 1.1. Углерод, модификации, 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 [2, 3].

Графит является наиболее устойчивой при нормальных условиях модификацией углерода. Существует три типа графитов с почти идеальной структурой:

- 1) *природный графит*;
- 2) *стелевый* или *киш-графит* (выделения графита, кристаллизующиеся в процессе выплавки чугуна);
- 3) *искусственный графит* (образуется при дегидрогенизации и полимеризации углеводородов из конденсированной или газовой фазы) [2].

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 [3].

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 [2].

Наиболее часто в лабораторных исследованиях используют пиролитический графит, который получают разложением углеводородов на графитовом субстрате при температуре свыше 2000°C. Этот процесс позволяет получать кристаллиты с плотностью 2.2 г/см<sup>3</sup>, ось *c* в которых преимущественно ориентирована перпендикулярно субстрату (угол разориентации = 40°-50°). Для повышения регулярности в кристалле используют рекристаллизацию, подразумевающую горячее прессование под одноосевым давлением 300-500 кг/см<sup>2</sup> при 3000°C. Таким способом получают образцы толщиной более 10 мм вдоль оси *c* и плотностью 2.266 г/см<sup>3</sup>, что составляет 99.95% от теоретической плотности графита. Последующий отжиг материала при 3400-3500°C приводит к получению высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) с углом разориентации около 0.02° и размером пластин несколько мм как вдоль оси *a*, так и вдоль оси *c* [4].

## 1.2. 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°C. Атомы углерода в слое образуют сетку правильных гексагонов с расстоянием С-С 1.415 Å, энергия связи – 167 кДж/моль при 15°C [5]. 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  $P6_3mc$  и четырьмя атомами в элементарной ячейке, и графит ромбоэдрический, имеющий пространственную группу

симметрии  $R\bar{3}m$  и шесть атомов углерода в элементарной ячейке (рис. 2).

Рентгенографические исследования гексагонального графита показали, что атомы углерода в графите расположены в параллельных плоскостях, расстояние между которыми вдоль оси «*c*» в элементарной ячейке составляет 3.3538 Å [3]. Теоретическая плотность графита равна 2.265 г/см<sup>3</sup>.

В гексагональном графите атомы углерода в каждом слое располагаются точно под центром правильных гексагонов в соседнем верхнем слое (рис. 2а). Порядок упаковки определяется чередованием слоев **АВАВАВА**; и по отношению к гексагональной оси «*c*» 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 (рис. 2б).

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 [2]. Расстояние между слоями в турбостратном графите составляет 3.44 Å [3].

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 [3]. Краевые дефекты, возникают из-за обрыва С-С связей; для их насыщения возможно

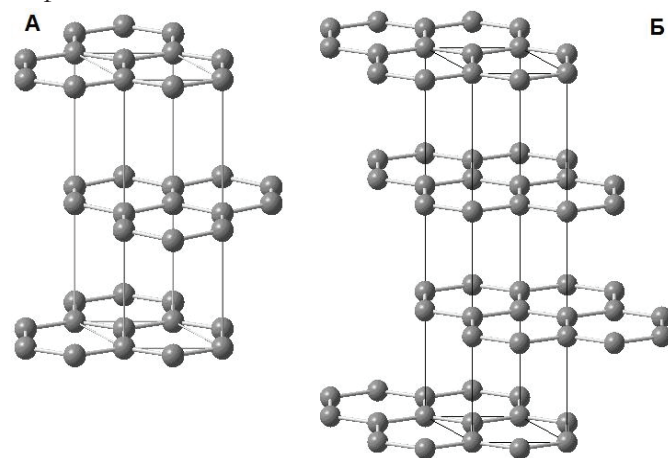


Рис. 2. Кристаллическая структура гексагонального (а) и ромбоэдрического (б) графита.

взаимодействие с гетероатомами (O, N) среды, образование слабых парных спиновых связей или пустот («дырочные» или «клещевидные» дефекты). 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 гетероатомов – 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. Накопление дефектов может привести к увеличению межплоскостного расстояния на несколько процентов [3].

### 1.3. Физические свойства графита

Высокая анизотропия свойств кристаллов графита обусловлена строением его кристаллической решетки. В направлении базисных плоскостей тепловое расширение графита отрицательно до температуры  $427^\circ\text{C}$ , 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  $-73^\circ\text{C}$ ), 0 ( $427^\circ\text{C}$ ),  $0.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (выше  $427^\circ\text{C}$ ). 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 [4].

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 ( $k = 6$ ), пирографита – 475-2435 ( $k = 100-800$ ). Наивысшей теплопроводностью обладает рекристаллизованный 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  $\text{Вт}/(\text{м} \times \text{К})$  при плотности 1.41, 1.65 и 1.73  $\text{г}/\text{см}^3$  соответственно [4].

Электрическая проводимость кристаллов графита в направлении, параллельном базисной плоскости ( $\rho = 0.385 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{м}$ ), близка к металлической, в перпендикулярном – в сотни раз меньше, чем у металлов ( $\rho = 52.0 \times 10^{-6} \text{ Ом} \times \text{м}$ ). Величина  $\rho$  принимает минимальное значение в интервале  $0-1000^\circ\text{C}$ , положение минимума смещается в область низких температур тем больше, чем совершеннее кристаллическая структура. Наивысшую электрическую проводимость имеет рекристаллизованный графит [4].

### 1.4. Химические свойства графита

Графит весьма инертен при нормальных условиях. Окисляется кислородом воздуха до CO выше  $400^\circ\text{C}$ , а до  $\text{CO}_2$  – выше  $500^\circ\text{C}$ . Температура начала реакций тем выше, чем совершеннее кристаллическая структура графита. Окисление ускоряется в присутствии Fe, V, Na, Cu и других металлов, замедляется в присутствии  $\text{Cl}_2$ , соединений фосфора и бора. С молекулярным азотом графит практически не реагирует, с атомарным при обычной температуре образует цианоген  $\text{C}_2\text{N}_2$ , в присутствии  $\text{H}_2$  при  $800^\circ\text{C}$  – HCN. С оксидами азота выше  $400^\circ\text{C}$  образует  $\text{CO}_2$ , CO и  $\text{N}_2$ , с  $\text{H}_2$  при  $300-1000^\circ\text{C}$  –  $\text{CH}_4$ . Галогены внедряются в кристаллическую решетку графита, давая соединения внедрения. С большинством металлов и их оксидов графит дает карбиды. Со всеми щелочными металлами, некоторыми галогенидами, оксифторидами, галогеноксидами, оксидами и сульфидами металлов образует соединения внедрения, с нитридами металлов выше  $1000^\circ\text{C}$  – твердые растворы нитридов и карбидов, с боридами и карбидами – эвтектические смеси с температурами плавления  $1800-3200^\circ\text{C}$  [5-7].

### 1.5. Ковалентные соединения графита и интеркалированные соединения графита

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) [8]. 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 [9].

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  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ , и др. [10, 11]. Более низкая скорость образования ИСГ свидетельствует о многочисленных нарушениях С–С связей внутри каждой углеродной гексагональной сетки [10]. 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 [11].

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 [9].

Многочисленность ИСГ обусловлена амфотерностью графита и низким значениям потенциального барьера расширения его решетки. Взаимодействуя с электроотрицательным веществом, графитовая матрица приобретает положительный заряд и образует ИСГ акцепторного типа [4]:



Щелочные металлы реагируют с графитом, сообщая отрицательный заряд графитовой матрице с формированием донорных ИСГ [4]:



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. Примерами таких соединений являются:  $\text{C}_6\text{Li}$ ,  $\text{C}_6\text{Ba}$ ,  $\text{C}_{24}\text{Cs}$ ,  $\text{C}_{24}\text{Rb}$

и другие [12–14]. К ИСГ акцепторного типа относятся соединения внедрения в графит галогенов, галогенидов металлов, кислот Бренстеда и др. Акцепторные ИСГ имеют, как правило, более сложный состав по сравнению с донорными соединениями, например,  $\text{C}_{(5-6)n}\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_{(7-8)n}\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{FeCl}_3$  [4, 9, 14, 15].

### 1.6. Бисульфат графита (БГ)

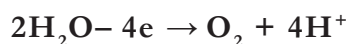
Одним из наиболее распространенных ИСГ являются интеркалированные соединения графита с серной кислотой – бисульфат графита (БГ); это соединение нашло широкое практическое применение. Оно используется для получения окисленного графита и затем пенографита; а на основе этих композиций созданы материалы для огнезащиты (огнезащитные составы и смеси) и герметизации (графитовые фольги, сальники, прокладки) соответственно. В общем виде формулу бисульфата графита можно представить как  $\text{C}_r^+ \text{HSO}_4^- \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4$ . Согласно литературным данным величина  $x$  может изменяться в пределах 2.0–3.14 [16–18]. 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 Å [19]. Увеличение расстояния между углеродными сетками в ИСГ подтверждается также данными электронной микроскопии и непосредственными измерениями высоты образцов интеркалированных соединений графита вдоль оси "с" [18]. Главной особенностью процесса внедрения является обязательное участие в нём сильного окислителя:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.; при электрохимическом интеркалировании эту роль выполняет катод.

### 1.7. Окисленный графит

Интеркалированные соединения графита с кислотами неустойчивы при хранении и под воздействием влаги разлагаются с образованием дефектного графита, называемого окисленным графитом (ОГ) [20].

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, а анионы обмениваются на

гидроксильную группу [21]. Вода восстанавливает положительно заряженную графитовую матрицу с выделением кислорода:



или с образованием кислородсодержащих групп (C-COОН, СО, СО<sub>2</sub> 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 [22].

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 3.37–3.42 Å [5].

### 1.8. Пенографит

Пенографит, как правило, получают по цепочке превращений (рис. 3):



Рис. 3. Схема получения пенографита.

В процессе термообработки в межкристаллитных областях окисленного графита образуются газообразные продукты, которые нагнетают внутрислоевое диспергирующее давление до 100–600 атм. [23]. 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°C.

Пенографит является легким пеноподобным углеродным материалом, состоящим из

червеобразных частиц (рис. 4а). 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. На рис. 4б в пенографите хорошо различимы эллипсоидальные поры с соотношением  $r_{\text{макс.}}/r_{\text{мин.}} = 0.5-0.54$  [24, 25].

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 Å, 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/см<sup>3</sup> соответственно [26].

Рентгеновская плотность пенографита равна плотности графита и составляет 2.26 г/см<sup>3</sup>. В то время как насыпная плотность ПГ, определяемая как отношение массы к объему, варьирует в интервале 1–10 г/л [24, 27, 28]. 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 [28].

Высокая пористость пенографита и наличие пор разного размера обуславливает его применение в различных областях.

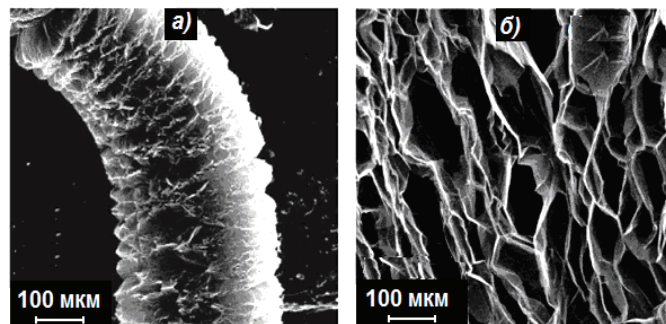


Рис. 4. Изображение СЭМ пенографита [24,25].

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.

## 2. НАНОФОРМЫ 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,  $O_2$  и  $O_3$  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» [29].*

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, наноалмаз);
- **Сажа** (множество разновидностей, аморфный углерод);
- **Уголь** (углерод с высокой внутренней поверхностью (до  $5000 \text{ м}^2/\text{г}$ ));
- **Шунгит** (стеклоуглерод);
- **Карбин**;
- **Фуллерен** (фуллериды);
- **Углеродные нанотрубки**;
- **Углеродные луковички, капсулы** и другие формы;
- **Наночастицы углерода**;
- **Графен**.

Источником новых индивидуальных форм углерода по-прежнему служит сажа; фуллерены, углеродные нанотрубки, луковички, 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  $sp^3$ ,  $sp^2$  и  $sp$ . Углерод в каждой из таких орбитально-электронных форм можно рассматривать в качестве своеобразного мономера, способного к гомополимеризации с образованием олигомеров и полимеров (рис. 5).

Практически все приведённые выше формы углерода описываются в рамках гомополимеризации гипотетических мономеров.

Но наряду с гомо- возможна и гетерополимеризация таких фрагментов:  $sp^3-sp^2$ ;  $sp^3-sp$ ;  $sp^2-sp$  и т.д.; число возможных сочетаний огромно. И не надо быть профессиональным прорицателем, чтобы предсказать появление новых форм углерода в ближайшем будущем. Некоторые из таких форм уже исследуются (рис.6).

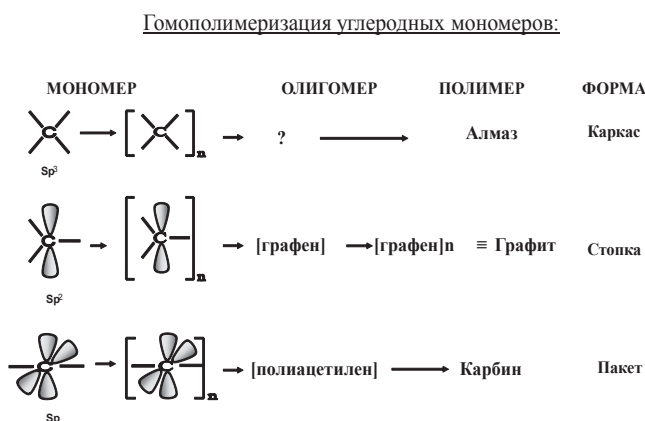
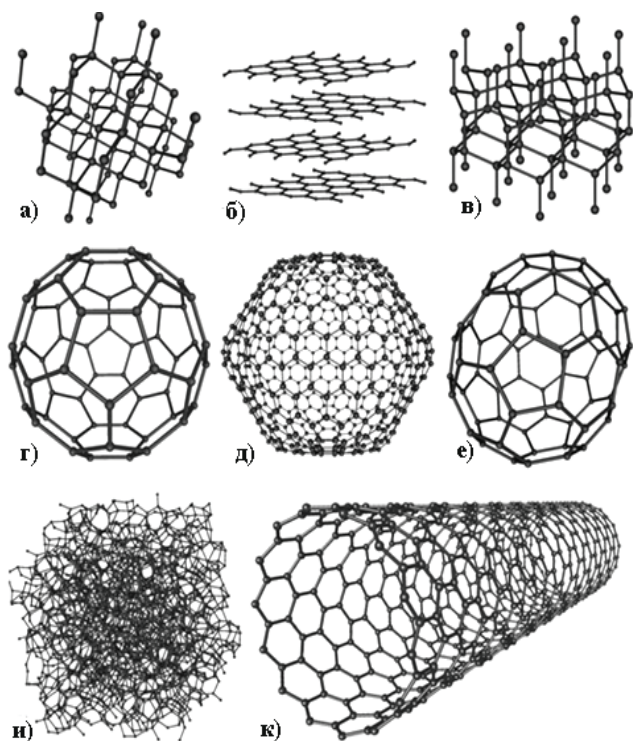


Рис. 5. Гомополимеризация углеродных мономеров.





**Рис. 6.** Схемы строения различных модификаций углерода: а) алмаз, б) графит, в) лонсдейлит, г) фуллерен — бубкибол  $C_{60}$ , д) фуллерен  $C_{50}$ , е) фуллерен  $C_{70}$ , и) аморфный углерод, к) углеродная нанотрубка.

**2.1. 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 наноформ 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 [30] 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 [31].

Углеродные наночастицы (размером 3–5 нм) можно получить при лазерной абляции порошка графита; они начинают люминесцировать после окисления  $HNO_3$  и покрытия слоем ПЭГ [32]. 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 [33]. Таким образом, первые результаты говорят о том, что углеродные наночастицы вероятно смогут заменить наночастицы на основе CdSe в биомедицинских экспериментах (рис. 7).

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 нанограничения остаются лишь вдоль одной из осей. Аналогичный подход к углеродным нанообъектам представлен ниже (рис. 8).

До недавнего времени эта таблица была не полной — не хватало 2D ряда; теперь после открытия графена и разработки методов получения тонких

**Углеродные наночастицы**

- Методы получения:
  1. Термолит лимонной кислоты в высококипящем растворителе (4–7 нм);
  2. Эрозия графитовых электродов в спиртовой щелочи (1,2–3,8 нм);
  3. Лазерная абляция порошка графита (3–5 нм).

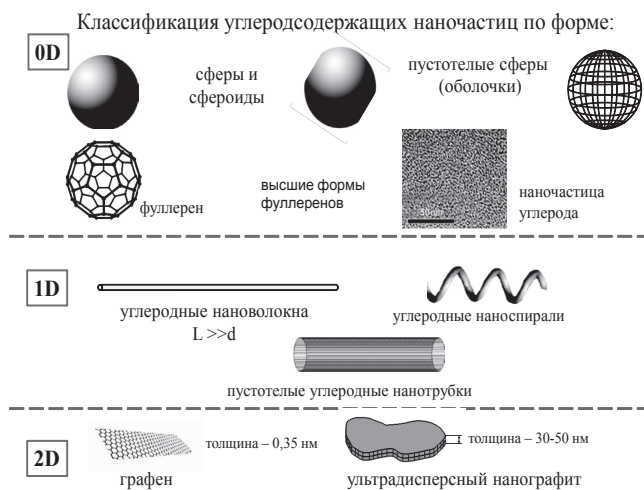
Для стабилизации используют органические лиганды (этилендиамин и др.) или олигомеры (ПЭГ и др.).

- Основная задача — получение интенсивно люминесцирующих наночастиц с функциональными группами на поверхности.

А) ПЭМ — изображение наночастиц диаметром ~ 4 нм; Б) высокое разрешение тех же частиц; шкала - 2 нм.

В) УФ — облучением (365 нм); с — синий, г — голубой, ж — желтый, к — красный

**Рис. 7.** Синтез и свойства углеродсодержащих наночастиц [33].



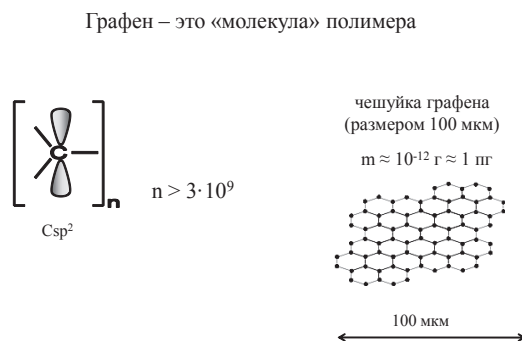
**Рис. 8.** Классификация углеродсодержащих наночастиц по форме. чешуек графита и оксида графита классификация углеродсодержащих наночастиц по форме получила свое логическое завершение.

### 3. ГРАФЕН

**Графен** – это слой углерода толщиной в один атом, состоящий из конденсированных шестичленных колец. Атомы углерода в графене соединены  $sp^2$ -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 (рис. 9).

С этой точки зрения графит – это типичная «стопочная» структура, где отдельные графеновые слои (полимерные молекулы) объединены в 3D кристалл.



**Рис. 9.** Представление чешуйки графена в виде «молекулы» полимера.

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 «эфмерными» объектами как однослойный графен.

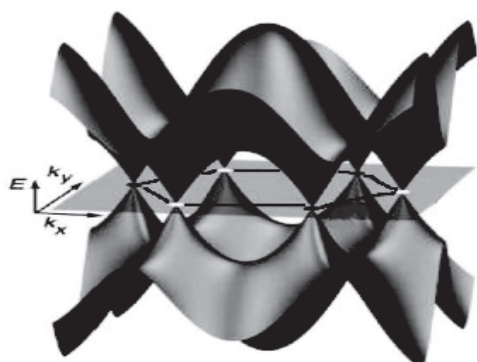
Наметились разные подходы к пониманию того, что такое графен. Специалисты в области физики твёрдого тела пытаются описывать строение графена в рамках классической зонной теории. Однако, малые размеры и жёсткая двумерность подвешенного однослойного графена делают ряд постулатов зонной теории теряющими 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  $10^9$ ) может дать в валентную зону только 1 электрон, расположенный на  $p_z$ -орбитали, остальные три участвуют в образовании  $\sigma$ -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  $\pi$ -состояния образуют валентную зону, а  $\pi^*$  – зону проводимости. Зона проводимости и валентная зона выглядят как два конуса, соприкасающиеся в т.н. дираковской



точке. Запрещенная зона отсутствует. Измерения проводимости согласуются с такими представлениями. Более подробно особенности электронно-го строения графена рассмотрены в [34] (рис. 10).

### 3.1. Дефекты

В случае графена наблюдается особый характер возникновения и поведения дефектов. Идеальный графен состоит исключительно из шестичленных колец. Отсутствие одного атома углерода или появление лишнего атома углерода не приводит к разрыву всей  $\pi$ -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 (рис. б). Возможно также свёртывание графена в углеродные нанотрубки [35].

Присутствие семичленных колец приводит к образованию седловидных искривлений атомной плоскости. В то же время, протяжённая  $\pi$ -система сопряжённых ароматических колец делает графен достаточно устойчивым к появлению дефектов по сравнению с другими нанообъектами (рис. 11).

### 3.2. Скручивание, волны

Определённый интерес представляет возможность скручивания графенового листа и её пределы. В принципе возможны 2 типа искажений  $\pi$ -системы (рис. 11г).

Первый тип хорошо изучен в органической химии как теоретически, так и экспериментально на

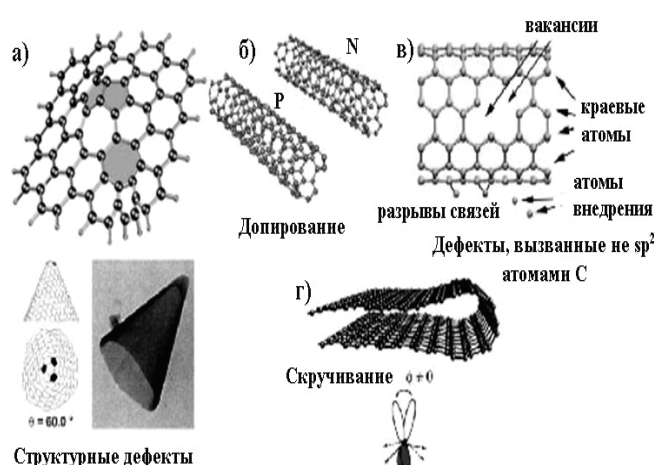


Рис. 11. Схематическое изображение возможных дефектов кристаллической структуры в графеноподобных материалах [35]: а) структурные дефекты, вызванные присутствием «пентагона» и/или «гептагона», т.е. образованием 5 и/или 7-членных колец; б) замещение атомов С другими атомами в гексагональной кристаллической 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.

ряде модельных молекул; показано, что если угол между плоскостями фенильных колец составляет  $90^\circ$ , сопряжение исчезает полностью и  $\pi$ -системы ароматических колец ведут себя как независимые. При углах скручивания в интервале  $45-90^\circ$  возможен слабый зарядовый обмен, а при углах меньше  $45^\circ$  – сопряжение сохраняется, хотя и не полностью. Второй тип искажений изучен менее подробно. В фуллерене и одностенных углеродных нанотрубках этот угол составляет  $12^\circ$  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 металлосодержащих 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 [36].

### 3.3. Строение краёв графенового листа и его связь с электронными характеристиками графена

Имея вполне конечные размеры (как правило, несколько сот нм для подвешенного графена),

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 [37, 38]. Последнюю можно направленно менять. Чем меньше латеральные размеры графеновых чешуек, тем сильнее влияние краевых искажений на их электронные свойства.

#### 4. 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 (рис. 12).

Число публикаций за 2010 год выросло более чем в 3 раза по сравнению с 2009 годом.

Есть известное выражение Мераба Мамардашвили: «Незванное 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

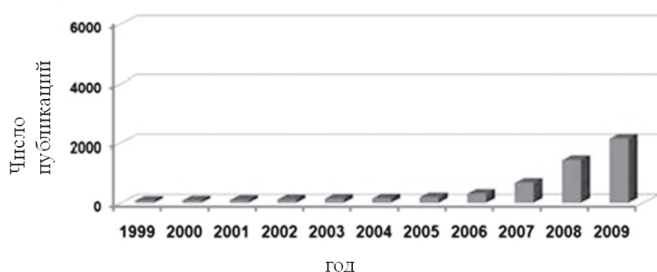


Рис. 12. Рост числа публикаций по графену (1999-2009) [39].

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 работе [40] термином Graphene nanoribbon обозначаются наноленты, толщиной от 10 нм (около 30 слоёв) 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 наноразмеры, как по толщине (30–50 нм), так и латеральные (до 0.5-1.5  $\mu m$ ) [41].

Для удобства дальнейшего изложения введем следующие обозначения: Гр – графит; ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит; нГр – нанодисперсный 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 слоёв); 1сГ – однослойный графен, мсГ – многослойный графен (пластинки графита толщиной в несколько графеновых слоёв), ХМГ – химически модифицированный графен (графен, содержащий заместители – H, F и др. и/или функциональные группы).

Кроме того, приведем примеры названий образцов графена в англоязычных работах:

- SLG – single-layer graphene (однослойный графен) [42];
- 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;
- Peeled graphene – отшелушенный графен.

### 5. 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 попытка каталитического выращивания графена прямо на субстрате (рис. 13).



Рис. 13. Основные методы получения графена.

#### 5.1. 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 [43]. Среди этих пленок были как 1cГ (названные графеном), так и mcГ с небольшим числом слоёв. После отшелушивания пленки прижимались к стандартной подложке Si/SiO<sub>2</sub>; таким путём достигалась стабилизация двумерной плёнки Г. Горизонтальные размеры пленок составляли около 10 мкм [44]. 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.

#### 5.2. Методика получения графена по Новоселову (рис. 14)

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 мкм<sup>2</sup> до 2 мм<sup>2</sup>. На стеклянной пластинке создается свежеприготовленный слой фоторезиста толщиной ~1 мкм; образец структурированной

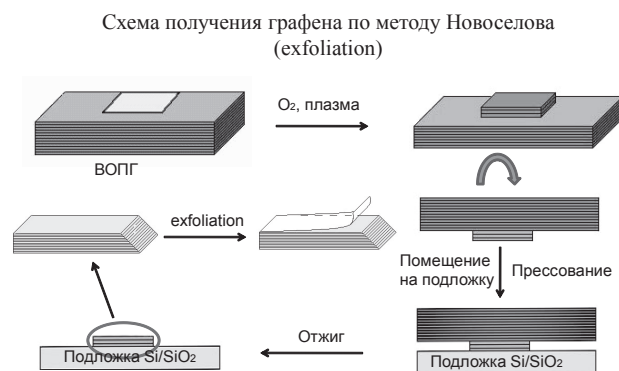


Рис. 14. Схема получения графена по методу Новоселова.

поверхностью прижимается к фоторезисту (в качестве подложки используется стандартная пластина *p*-допированного кремния, покрытая слоем  $\text{SiO}_2$  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. Пластины помещают в ацетон и вымывают резист из-под остатка графита. При этом пластина с толщиной слоев меньше 10 нм прочно фиксируется на поверхности  $\text{SiO}_2$ , 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 мм<sup>2</sup>.

Более подробного описания методики эксфолиации графита нет; отдельные уточнения приводятся почти в любой работе, где для получения однослойного графена использовался метод Новосёлова.

### 5.3. 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 мето-

дов получения этого наноматериала в больших количествах.

### 5.4. Послойное расщепление графита в жидкостях при действии ультразвука

Энергия связи между слоями в графите составляет 16.75 Дж/моль (15°C). Для последовательного отделения монослоёв 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,  $\gamma$ -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 (рис. 15). Можно проводить повторное диспергирование крупных фракций и тогда выход однослойного графена



Рис. 15. Дисперсия однослойного графена в *N*-метилпирролидоне [45] (концентрация 1сГ ~0.01 мг/мл, выход ~1%).

может достигать 7–12% масс [45]. В качестве реагента, способствующего расщеплению графита на отдельные слои, предложено использовать 1-пиренкарбоновую кислоту [46]; считается, что движущей силой процесса служит  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие пирена с  $\pi$ -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 прокалывания при 400°C 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 осаждаются крупные фракции; оставшийся раствор содержит дисперсию смеси чешуек, содержащих от 1 до 10 слоёв [47]. Можно расщеплять графит электрохимически в ионной жидкости [48].

Как видно из изложенного выше, далеко не все варианты «прямого» диспергирования графита исследованы, и здесь можно ожидать создания «простых» и достаточно продуктивных методик.

### 5.5. Графитизация поверхности металлов

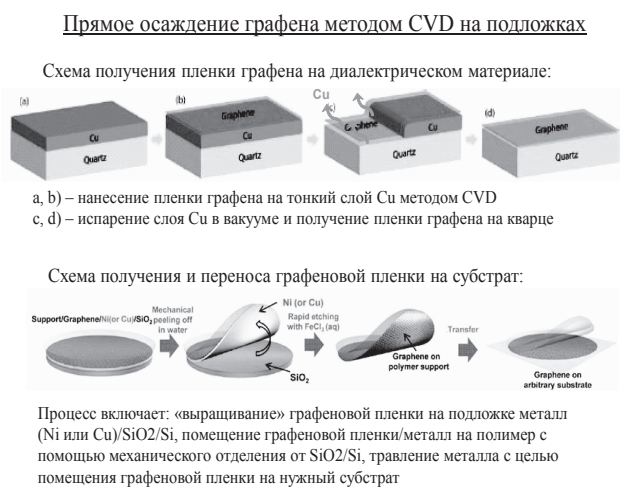
*А. Осаждение графитизированных слоёв при термораспаде С-содержащих газов на поверхности металлических образцов.*

Терморазложение С-содержащих газов на нагретых металлах – давно известный путь науглероживания (графитизации) поверхности, меняющий её свойства и защищающий от коррозии. В работах 1970-ых годов таким путём на поверхности Ni были получены плёнки «однослойного графита», который тогда не был идентифицирован как Г [49, 50]. В последнее время совершенствование методов осаждения позволило в отдельных случаях получать очень тонкие слои углерода, которые идентифицировали как мсГ, а иногда

и 1сГ. Так, мсГ были получены на поверхности многих металлов: Ni, Pd, Mo, Re, Ir, Pt и др. [51, 52]. Показано, что рост графитизированных слоёв зависит от типа кристаллографической ориентации граней кристалла. Самые большие по площади плёнки 1сГ и мсГ (до 1 см<sup>2</sup>) были получены при осаждении именно на металлических подложках методом CVD [53, 54].

Типичный пример: кремниевая подложка, покрытая слоем SiO<sub>2</sub>, покрывается плёнкой Ni толщиной 300 нм или Cu толщиной 700 нм. При температуре до 1000°C и соответствующем давлении над нагреваемым образцом пропускается ток метана в смеси H<sub>2</sub>/Ar в течение 5 минут. На поверхности никеля образуются графитизированный слой, состоящий из слоёв графена (от 3-х до 8-и), тогда как на Cu в тех же условиях образуется одно- или бислойный графен. Считается, что медь наиболее подходящий металл для получения слоёв графена методом CVD [55].

Фазовые диаграммы систем C-Ni и C-Cu сходны в том, что углерод в этих металлах растворяется ограниченно и в обоих случаях без образования карбидов. Различие состоит лишь в том, что растворимость углерода в Cu меньше, чем в Ni. В связи с этим при каталитическом разложении метана на поверхности меди растворяется небольшое количество углерода и при дальнейшем охлаждении «выпотевает» один или два слоя графена в отличие от никеля, где образуется многослойная плёнка [56]; поэтому медь более всего пригодна для получения плёнок графена больших размеров (рис. 16).



**Рис. 16.** Прямое осаждение графена методом CVD на подложках [56, 57].

В типичном эксперименте в качестве подложек при осаждении графенов авторы [57] использовали медную либо никелевую фольгу толщиной 50 и 25 мкм, соответственно. Перед процедурой осаждения подложки с целью удаления оксидной пленки в течение 30 мин отжигали в атмосфере водорода (10 Торр) при температуре 900°C. Осаждение графеновых пленок производилось в течение 10 мин при давлении метана 50 Торр. В случае медных подложек температура роста составляла 900 и 850°C, а в случае никелевой пленки синтез проводили при 950, 900, и 850°C. На толщину синтезируемой графеновой пленки влияли как температуры синтеза, так и материал подложек, характеризующихся различным уровнем растворимости углерода (~0.001 ат.% при 900°C для Cu и ~0.1 ат.% при 900°C для Ni). По завершении синтеза подложку охлаждали до комнатной температуры со скоростью 10°C/с.

#### Б. «Выпотевание» углерода из растворов в металлах

Выделение углерода при охлаждении его растворов в ряде металлов – хорошо известный метод получения чистого кристаллического Гр, его можно использовать для получения тонкой плёнки последнего. Типичный пример приведен в работе [58]. Согласно фазовой диаграмме растворимость углерода в платине составляет 0.5% весовых. Пластины сплава Pt с Rh ( $Pt_{83}Rh_{17}$ ), покрытые слоем порошка графита, нагревали в вакууме при температуре 800°C в течение 48 часов. Происходило насыщение металлической пленки углеродом при данной температуре; после охлаждения образца до комнатной температуры избыток растворенного углерода «выпотевал» в виде графитизированных слоев на поверхности пленки; в результате образовались островки графена на поверхности металла латеральным размером около 100 нм. На примере Ru показано, что при насыщении углеродом поверхности металла наблюдается островковый механизм роста пленки: островки образуются, разрастаются и объединяются в сплошную плёнку Г на поверхности [59]. В [60] методом CVD осаждают слои графена на меди, затем нагревают образец до высокой температуры, при которой происходит вакуумное испарение Cu. После этого получают пленку графена, состоящую из 1-3 слоев на поверхности субстрата (рис. 16, 17).

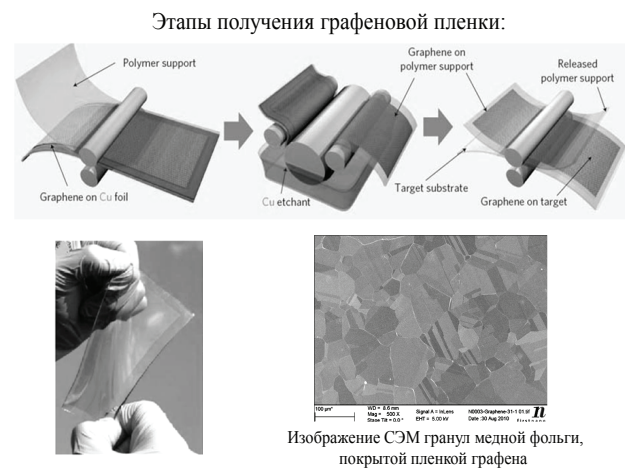


Рис. 17. Этапы получения графеновой пленки [60].

### 5.6. Графитизация поверхности SiC при испарении кремния

Образование эпитаксиального графена на SiC при термической десорбции (испарении) Si было впервые продемонстрировано в 2004 г. Позднее была показана возможность получать пленку графена толщиной в один атомный слой, полностью покрывающую SiC пластину 5 см в диаметре; исходным материалом для получения графена служит монокристаллическая пластина SiC, ориентированная плоскостью (0001). Эпитаксиальный графен на SiC существенно отличается морфологически и его электрические характеристики зависят от того, на какой грани SiC кристалла происходит рост пленки графена. Пленки, растущие на C-грани, имеют обычно толщину нескольких слоев графена, разориентированных друг относительно друга и выглядят как отдельные графеновые чешуйки. Морфологически образцы на C-грани имеют ступени. Подвижность электронов в них составляет 18000 см<sup>2</sup>/В·с при 300 К. В противоположность этому пленки, выращенные на Si-грани имеют однородный вид. Часто они содержат всего один или совсем немного слоев и обладают низкой мобильностью заряда (~1000 см<sup>2</sup>/В·с). Попытка объяснения различия дана в работе [61]. Общий вывод – проводимость графена в сильной степени зависит от подложки, на которой он закреплен.

#### Методика

Эпитаксиальный графит на SiC обычно готовят путем нагревания образца n-типа Si-грани 6H-SiC (0001) при температуре 850°C в потоке кремния в ультравысоком вакууме; в результате



получается обогащенная кремнием реконструированная поверхность, в дальнейшем ее нагревают при более высокой температуре в отсутствие потока кремния. В итоге образуется эпитаксиальный графен, толщина слоя которого контролируется температурой и временем нагрева, что позволяет получать образцы с толщиной слоя эпитаксиального графена от 1 до 3 и более слоев.

Показано, что начальные стадии роста графена на SiC происходят на террасах более активно, чем на остальной части поверхности [62] (рис. 18).

Аналогичный по сути процесс происходит при нагревании в высоком вакууме SiC. Опубликовано несколько сообщений, посвященных получению Г, выращенного на подложках SiC. Поверхность SiC (как Si-грань, так и C-грань) имеет тенденцию к графитизации за счет термического разложения SiC и испарения атомов Si в условиях высокого вакуума. Причем, на поверхности Si образуются, как правило, 1сГ и 2сГ, а на поверхности C – мсГ. В работах [63, 64] та же группа исследователей показала, что толщина получающейся углеродной пленки, соответствующая нескольким слоям Г, по свойствам эквивалентна свойствам Г. Считается, что именно этот метод является перспективным для нанoeлектроники. С другой стороны, в работе [65] предложена новая технология, претендующая на массовое производство графена; она основана на графитизации поверхности карбида кремния в атмосфере аргона, препятствующей сублимации Si при нагреве до температур, достаточных для формирования графена на

поверхности. Подвижность носителей в таком графене составила около  $2000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при  $T = 27 \text{ К}$  – значительно выше, чем в лучших образцах “графен-на-кремнии”, полученных другими методами.

Так как способы изготовления пластин SiC большого диаметра достаточно хорошо отработаны, то многие авторы считают, что с получением графена в ощутимых количествах теперь проблем, по-видимому, не будет...

Углеродные материалы типа Г были получены также разложением  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  в радиочастотной плазме [66] и методом плазменного осаждения из паровой фазы (PECVD), в котором в аргоновую плазму впрыскивались капельки этанола [67], пиролизом аэрозоля (ферроцен, тиофен, этанол) были синтезированы графеновые наноленты [68], размеры которых указаны в табл. 1.

### 5.7. Получение графена при «разрезании» нанотрубок

Перспективным считается метод получения графена (в основном, многослойного) из многослойных углеродных нанотрубок путем их раскрытия теми или иными методами. Углеродные нанотрубки производят тоннами (но всё-же в основном в виде так называемой «углеродной ваты», вряд ли пригодной для производства графена); считается, что если бы был найден метод их раскрытия, то вопрос о производстве графеновых многослойных нанолент был бы решен. Что касается однослойного графена, или собственно графена, то его получение связано с доступностью однослойных углеродных нанотрубок. Предложено два пути раскрытия нанотрубок – химический и физический. В первом случае углеродные нанотрубки обрабатывают в растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$  или  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в присутствии  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $65^\circ\text{C}$ . При этом получается смесь продуктов, из которой можно выделить многослойные графеновые чешуйки. Метод требует доработки [76]. В работе [77] при использовании импульсного разряда постоянного тока получены графены из многослойных углеродных нанотрубок. Процесс подобен «расстегиванию молнии на одежде», так что точка разреза продвигается вдоль нанотрубки в направлении приложения электрического поля (рис. 19).

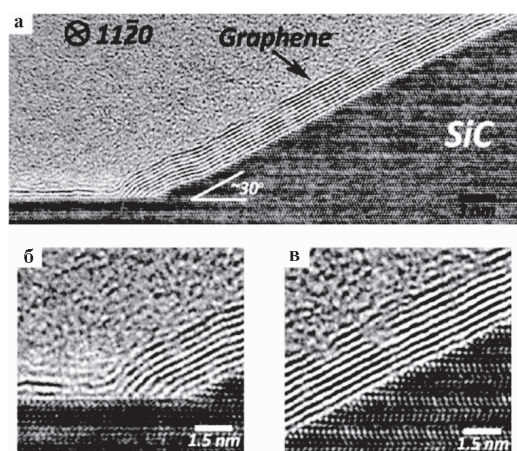


Рис. 18. Изображение ПЭМ графеновых слоев, выращенных на поверхности SiC [18].

Таблица 1

## Получение ХМГ через ГрО

№	Метод	Растворитель	Концентрация ГрО, мг/мл	Размер пластин, нм	Толщина пластин, нм	Дополнение	Источник
1	МХ	Вода, ацетон, этанол, 1-пропанол, этиленгликоль, ДМСО, ДМФ, МП, пиридин, ТГФ	0,5	100-1000	1,0-1,4	В ДМФ, МП, ТГФ, в этиленгликоле ГрО стабилен в виде суспензий длительное время; ГрО существует в виде 1сГрО	[88]
2	МХ	Вода/ метанол, ацетон, ацетонитрил, смеси растворителей	3-4	Несколько сотен	1,2	Восстановление ГрО $\text{NaBH}_4$ и гидразином	[96]
3	МХ	Этанол		Несколько сотен	2	Восстановление композита $\text{TiO}_2/\text{ГрО}$ в этаноле	[97]
4	ММХ	Вода	1	-	-	Восстановление ГрО в присутствии поли-4-стирол-сульфоната натрия	[86]
5	ММХ	Вода (рН 10)	0,5	Несколько	1	Восстановление ГрО гидразином	[98]
6	ММХ	Вода	0,1	-	1,7	Восстановление ГрО гидразином	[99]
7	ММХ	Вода	7	Несколько сотен	1,7	Восстановление ГрО гидразином в щелочной среде	[100]
8	ММХ	ДМФ, МП, ДМСО, ГМФА	1	560 нм	1		[87]
9	ММХ	ДМФ	1,5	200-400	0,6	Восстановление ГрО гидразином	[91]
10	Ш	ДМФ, ДМААс, МП	1	Несколько сотен	1,8-2,2	Восстановление гидразином	[90]
11	Ш	ТГФ	<0,48	-	1-2	ГрО, модифицированный октадециламином с добавлением $\text{AuCl}_4^-$	[101]
12	Ш	МП, ДМФ, ДХБ, ТГФ, нитрометан	0,1	100-2500	Средняя 1,75	Термические методы, восстановление при ~ 1050°C	[102, 103, 104]

Изыщное раскрытие одной нанотрубки и превращение ее в графеновую наноленту проведено непосредственно в установке просвечивающей электронной микроскопии, совмещенной с высоковакуумной платформой и манипулятором. Показано, что после разрезания нанотрубки образуется графен, свойства которого не отличаются от exfoliated graphene [78].

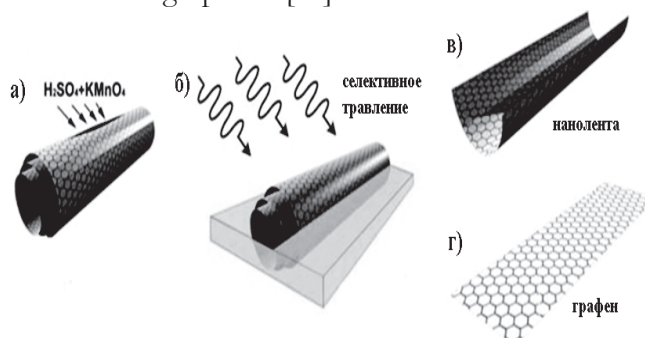


Рис. 19. Схема получения графена из углеродных нанотрубок [77].

### 5.8. Методы съёма с подложек графитизированных нанослоёв, их стабилизация и перенос на другие поверхности

Для того чтобы избежать тех трудностей, которые возникают при переносе графеновых чешуек с SiC на субстраты, обычно формируют электроды непосредственно на SiC, покрытом слоем графена (не снимая его) как на подложке; путем избирательного химического травления получают полоски графена, подвешенного между электродами (шириной ~300 нм и длиной около 10 мкм).

Было показано, что при использовании метода жидкостного травления подложки, выращенные слои Г можно переносить на нужные субстраты, не изменяя при этом размер и величину пленки. В частности, в работе [55] разработана технология, позволяющая получать Г на поверхности металла и, после растворения металла, переносить его на

слой полиэтилентерефталата; таким путём получена прозрачная, неокрашенная плёнка полимера, содержащая на поверхности слой Г.

Для снятия пленки графена, выращенной методом CVD на поверхности Cu или Ni, поверхность покрывают тонким слоем полимера. Растворяют металл действием водного раствора FeCl<sub>3</sub>. После растворения полимера в органическом растворителе пленку графена можно перенести на любой другой субстрат. Таким путем получен образец пленки полиэтилентерефталата размером ~10×15 см, покрытой слоем графена [55]. Таким образом, в настоящее время получение 1сГ значительных латеральных размеров (до 1 см) возможно через использование растворимых подложек. Получение 1сГ и манипуляции с ним требуют высокой техники эксперимента. Метод CVD позволяет получать Г на проводящих и непроводящих поверхностях, переносить Г с поверхностей металлов на другие субстраты. С практической точки зрения метод CVD возможно будет играть важную роль в становлении графеновой наноэлектроники.

### 5.9. Получение графена и его аналогов из окисленного графита

В связи с не очень удачными первоначальными попытками получать графен прямым диспергированием графита, более перспективным казалось диспергирование производных Гр, в которых взаимодействие между слоями ослаблено. В качестве таких производных Гр известны ГрО, ИСГр и ПГр. Чаще всего Г получают через ГрО. В свою очередь ГрО, открытый еще в 19 веке, задолго до открытия самого Г, получают тремя методами: 1) методом Броди [79], 2)методом Штауденмайера [80] и 3)методом Хаммерса (МХ) [81]. Все три метода включают стадию обработки Гр сильными кислотами и окислителями, однако наиболее часто используемым методом получения ГрО является МХ или различные его модификации (ММХ) (табл. 2).

Много работ посвящено оксиду графена, растворимость (диспергируемость) которого в воде и других растворителях облегчает процедуру нанесения тонких пленок, обладающих потенциалом применения в электронике. Окисленный графен является изолятором, однако его электронными характеристиками можно управлять в определённых пределах путём изменения степени окисления

графенов. Помимо изменения геометрии чешуек, свойства окисленного графена определяются природой и соотношением кислородсодержащих функциональных групп – карбоксильных, гидроксильных или эпоксидных. ГрО, в котором еще сохраняется развитая сеточная структура, представляет собой наиболее окисленное соединение Гр. Более низкая скорость образования ГрО по сравнению со скоростью образования ИСГ свидетельствует о многочисленных нарушениях С=C связей внутри каждой углеродной гексагональной сетки. Наблюдения, выполненные с помощью STEM, показали, что ГрО обладает шероховатой поверхностью со средней высотой неоднородностей 0.6 нм и аморфной структурой, обусловленной большим количеством sp<sup>3</sup> С–О связей; количество таких связей составляет около 40%. При этом атомы кислорода случайным образом распределены по поверхности графена [82].

В настоящее время не существует единственной формулы для ГрО, т.к. состав этого соединения определяется условиями синтеза и природой исходного графита. Часто ГрО приписывают формулу C<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, причем кислород находится в карбоксильных, гидроксильных, кетонных, эпоксидных и других О-содержащих группах, которые определяют кислотно-основные свойства ГрО и его гидрофильность [83]. Межслоевое расстояние в ГрО меняется обратимо от 0.6 до 1.2 нм при увеличении относительной влажности продукта, что может указывать на образование сетки водородных связей между О-содержащими группами. Идеализированная структура 1сГрО приведена на рис. 20.

Ряд авторов указывают на то, что гомогенные дисперсии ГрО в водных растворах и органических растворителях могут быть получены при простой обработке ГрО ультразвуком (УЗ) [85-89]. Гидрофильный

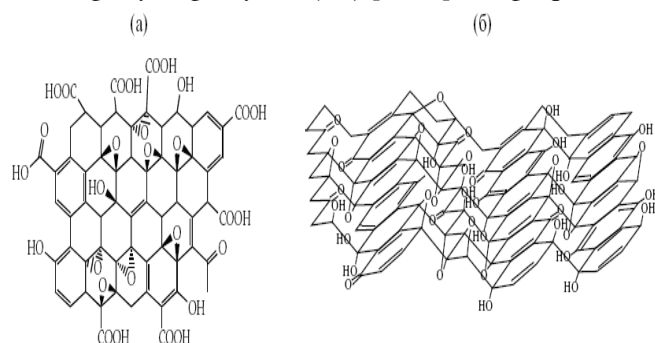


Рис. 20. Структура оксида графита: а) вид сверху идеализированной структуры 1 слоя ГрО б) вид сбоку модели 1слоя ГрО [84].

Таблица 2

## Получение ХМГ из графита из различных соединений графита

№	Вещество	Растворитель	Концентрация, мг/мл	Размер частиц, нм	Толщина слоя Г, нм	Дополнение	Ис-точник
1	Порошок графита	МП, ДМААс, ГБЛ, ДМИЗ	0,01	Несколько тысяч	1-5	Суспензия обработана УЗ (выход 1-12%)	[45]
2	Графитовые палочки	ДМФ, МП, ДМСО,	1	500-700	11	Электрохимическая обработка	[69]
3	ИСГр-К(ТНФ) <sub>x</sub> C <sub>24</sub>	МП	0,15	Несколько сотен (пластинки или наноленты)	0,35-0,4	Суспензия чувствительна к воздействию воздуха, после высушивания и осаждения на подложке устойчива	[70]
4	ПГр (получен из ИСГр при 1000°C (1 мин))	ДХЭ	0,1	<10 (ширина наноленты)	1-1,8	УЗ в присутствии РmPv. Получены наноленты 1сГ и мсГ с адсорбированным РmPv	[71]
5	ПГр (получен из ИСГр при 1000°C (1 мин))	ДМФ	-	250	1	Выход Г, покрытых полимером DSPE-mPEG, 90%	[72]
6	ПГр (получен из ИСГр при 1000°C (1 мин))	Вода, ДМФ, ДМСО	0,015-0,020	От нескольких сотен нм до нескольких микрон	2-3 слойный графен	Пластинки Г, покрытые TCNQ	[73]
7	Фторид графита (CF <sub>x</sub> ) <sub>n</sub>	ТМЕДА, гексан, изопропанол, этанол	0,002-0,54	1600	0,95	Действие R-Li. (R=бутил, гексил), получен (R <sub>y</sub> -CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , Г получен при прокаливании	[74]
8	Этанол	Этанол				Этанол : Na = 1:1 при обработке 220°C, 72 ч в автоклаве. Выход 0,1 г на 1 мл этанола	[75]

Примечание. ИСГр – интеркалированные соединения графита, ПГр – пенографит, МП – N-метилпирролидон, РmPv – полифениленвинилен-со-2,5-диоктокси-п-фениленвинилен, ДМФ – диметилформамид, ДМААс – диметилацетамид, ДМСО – диметилсульфоксид, ДХЭ – 1,2-дихлор-этан, ГМФА – гексаметилфосфорамид, ГБЛ – γ-гексабутиролактон, ДМИЗ – 1,3-диметил-2-имидозолидон, DSPE-mPEG – 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфоэтаноламин- N- [метокси (полиэтиленгликоль) -5000], TCNQ – 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан, ТМЕДА – тетраметилэтилендиамин.

ГрО диспергируется в воде с максимальной концентрацией до 3 мг/мл, образуя коричневые и темно-коричневые дисперсии. Диспергирование ГрО в различных органических растворителях, таких как этиленгликоль, ДМФА, N-метилпирролидон и ТГФ позволяет получать дисперсии с концентрацией ГрО около 0.5 мг/мл [88].

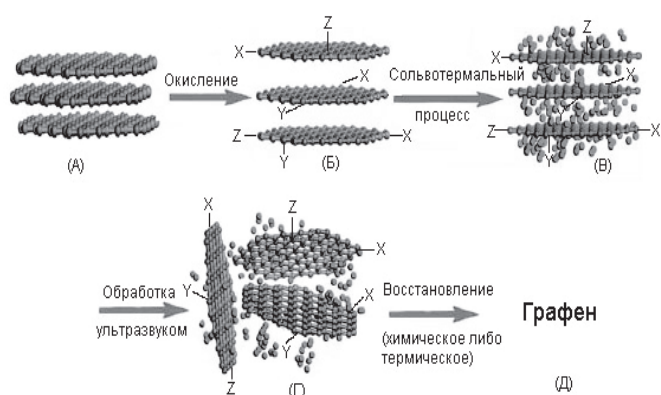
Концентрации дисперсий, перечень используемых растворителей, латеральный размер и



Рис. 21. Дисперсия ГрО в ДМФА [88].

толщина пластинок мсГрО, полученных из ГрО, приведены в табл. 2. Наличие большого числа функциональных групп – (как правило, гидроксидных и эпоксидных) позволяет стабилизировать чешуйки ГрО в воде. Однако, такая функционализация разрушает делокализованную электронную π-систему графена; ГрО фактически становится в большей степени изолятором, чем полуметаллом, и это принципиальное отличие от графена [89]. Показано, что под действием мощного УЗ ГрО распадается на фрагменты, из которых в дальнейшем путем самосборки образуется фуллерен и его аналоги, углеродные нанотрубки и высокомолекулярные продукты конденсации [35].

Химическая модификация O-содержащих групп в ГрО различными реагентами (например, изоцианатами) приводит к образованию



**Рис. 22.** Схема получения графена через промежуточное образование ГрО, где (А) – исходный природный Гр, (Б) – ГрО (X, Y, Z – кислородсодержащие группы), (В) – ГрО, содержащий между слоями молекулы растворителя, (Г) – расслоенный ГрО, в процессе обработки УЗ, содержащий как 1сГрО так и мсГрО, (Д) – восстановленный Г (число слоев в Г зависит от способа получения, содержится также остаточные X, Y, Z-группы).

соответствующих производных и повышению концентрации гомогенных дисперсий в органических растворителях [90]. Схема получения Г через ГрО, с использованием в качестве исходного природного графита приведена на рис. 22.

### 5.10. Восстановление чешуек окисленного графена

Для получения Г из 1сГрО или мсГрО последние необходимо восстанавливать – удалить О-содержащие группы и восстановить систему С=С связей. Эта малопривлекательная стадия осуществляется обычно либо под действием сильных восстановителей, либо при нагревании за счёт термодеструкции О-содержащих группировок. Для восстановления ГрО используют сильные восстановители, способные удалить многочисленные кислород-содержащие функциональные группы; это – гидразин [88, 90, 91], диметилгидразин [89], NaBH<sub>4</sub>, реже – гидрохинон [92] (табл. 2), что приводит к получению восГрО. Гидразин – сильно корродирующее и ядовитое вещество; работа с ним требует особых условий, в особенности в части вентиляции. В работе [93] предложено использовать возможности высокотемпературного микроволнового нагрева для восстановления ГрО.

Показано, что восстановление ГрО происходит при 300°С при использовании нетоксичных высококипящих растворителей (тетраэтиленгликоль – как основной). Выяснилось, что процесс можно проводить и при более низкой температуре

180°С с использованием в качестве восстановителей таких растворителей как ДМФ, этанол, бутанол и др. Протекание реакции фиксируется по изменению окраски дисперсии. Показано, что ГрО можно эффективно восстанавливать простым длительным (больше 24-х часов) нагреванием при 220°С [94] и даже при 100°С в воде или 1 час при 180°С в ДМФ [95].

Для повышения растворимости восГрО получение продукта проводят в три стадии: 1) восстанавливают кислородсодержащие группы ГрО NaBH<sub>4</sub>, 2) арилируют продукт восстановления действием пара-сульфоарил диазониевой солью и 3) проводят повторное восстановление гидразином для удаления оставшихся кислородсодержащих групп. Такой сульфированный восГрО устойчив в воде в области рН = 3-10 с концентрацией 2 мг/мл. [96]. Для тех же целей можно использовать, как показано в работе [105], ряд производных целлюлозы (сульфо-, карбоксиметил-, или карбоксипропил производные).

В работе [106] в качестве восстановителя предложено использовать витамин С, а в качестве стабилизатора – аминокислоты.

Эксперименты показали, что восГрО, к сожалению, не равен Г; иными словами, полностью восстановить ГрО до Г не удаётся. Так, продукты, полученные при восстановлении ГрО, содержат значительные количества кислорода и, возможно, дефектов, которые разрушают делокализованную π-систему графена и существенно снижают электронные характеристики. Из органической химии ароматических соединений (к которому формально относится 1сГ) известно, что ряд О-содержащих групп, приведённых на рис. 20, не восстанавливаются приведёнными выше восстановителями. В подтверждение этого, расчеты показали, что восстановление менее 6.25% площади ГрО затруднено ввиду сложности удаления гидроксильных групп. Для этих исследований использовалась модель 1сГрО, содержащая гидроксильные и эпоксидные группы, и атомное отношение С/О = 16 [107].

Казалось бы, термические методы восстановления проще по исполнению, однако и они приводят к аналогичным результатам – кислород сохраняется в конечном продукте [107, 102]. В то же время показано, что прокаливание образцов восстановленного ГрО [72, 69] как будто открывает

возможности полной реставрации сетки  $sp^2$ -связей шестичленных колец. Восстановление ГрО по показало по данным ТЕМ, что чешуйки восстановленного ГрО состоят из островков графена размером от 1 до 6 нм, разделенных дефектными кластерами, образующими плоские квазиаморфные области с  $sp^2$ -связями С–С; кроме того, они содержат большое число топологических дефектов. На этой основе предложен следующий сценарий окисления-восстановления графита. Первоначально, при окислении локально образуются сильно окисленные области, в то время как 60% поверхности остается неизменной. После восстановления неизменные области остаются неизменными, а окисленные области реставрируются до  $sp^2$ -связанных сеток, которые, тем не менее, теряют (не восстанавливают) исходную кристалличность (упорядоченность) графена. В структуре образуются разупорядоченные области, так называемые топологические дефекты, поэтому восстановленный графен обычно отличают от однослойного графена и в англоязычной литературе обычно обозначают RGO. Электропроводность восстановленного графена в 10 раз (или более) ниже, чем исходного графена [108].

В работе [109] методом АСМ и СТМ показано, что строение восстановленных чешуек RGO существенно отличается от графена, полученного механическим отшелушиванием по Новоселову. Будучи осаждены на гладкую поверхность высокоориентированного графита они имеют неплоскую глобулярную морфологию, свидетельствующую об искажениях углеродного скелета. Ещё более определённы искажения структуры были обнаружены в работе [110], где чешуйки ГрО были восстановлены тремя методами: водным гидразином, действием пучка электронов или нагреванием при температуре 300-600°C. Во всех случаях, как указывают авторы, были получены сильно разупорядоченные графеновые наночешуйки. В [111] изучены механические и электрические характеристики чешуек подвешенного во-сГрО. Показано, что механические свойства (эластичность, упругость) практически не отличаются от однослойного графена, в то время как электропроводность существенно снижена и находится на уровне обычной металлической

проводимости. В подтверждение этого показано, что локальные электрофизические характеристики чешуек во-сГрО отличаются от свойств однослойного графена [112]. Результаты получены методом микроскопии микроволнового импеденса. Таким образом, наличие большого числа дефектов существенно снижает электрическую проводимость этих материалов, однако делает их пригодными в качестве материалов для стабилизации ионов Li в суперконденсаторах.

Кроме ГрО, для получения Г иногда используют ИСГр, это приводит к получению на первый взгляд дисперсий хорошего качества. Однако Г, полученный из ИСГр, имеет те же дефекты, как и полученный из ГрО.

Из изложенного видно, что методы получения Г с использованием в качестве прекурсора ГрО многостадийны, в них используют жесткие и токсичные восстановители или высокие температуры; получающийся материал по составу и свойствам отличается от 1сГ.

Поиск источников для получения графена не прекращается. В [113] показано, что при дегидратации 2,3-дигидрокси-нафталина на поверхности  $TiO_2$  образуются слои графена.

## 6. МЕТОДЫ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ГРАФЕНА

Идентификация Г и надёжное определение латеральных размеров и толщины чешуек является весьма непростой задачей. Во-первых, размеры полученных чешуек Г обычно отличаются как горизонтальным размером, так и числом графеновых слоев. Горизонтальный размер чешуек Г может достигать нескольких миллиметров, а иногда и 1 см, но толщина слоя, как правило, составляет менее 1 нм. Соотношение латерального размера и толщины столь значительно ( $10^6$  раз и более), что трудно подобрать методы, имеющие возможность с одинаковой надёжностью определять оба размера в одном объекте.

В то же время, без простых и надёжных методов идентификации и характеристики образцов нельзя всерьёз говорить о создании нового материала. Одно из важнейших достижений первых работ Новоселова и Гейма – это определение набора методов, с помощью которых можно надёжно характеризовать (идентифицировать) такие уникальные объекты, как однослойный графен.

**А) Прямое визуальное наблюдение**

Графен оптически прозрачен, чешуйка однослойного графена поглощает не более 2.3% падающего света, что исключает прямое визуальное наблюдение (для глаза он невидим). Использование красителей позволяет наблюдать некоторые чешуйки в поляризационном микроскопе. Подробное исследование оптических характеристик 1сГ и мсГ, проведенное в работе [114], позволяет надежно определять число слоев по оптическим характеристикам образцов графена. Для улучшения визуального наблюдения слой графена помещают на стекло, активированное флюоресцентным красителем [115]. Увеличение числа слоев графена приводит к получению образцов голубой окраски. Была разработана специальная методика, которая позволяет отличать чешуйки мсГ от 1сГ. Другая методика состоит в обработке образца 1сГ кислородной плазмой: наблюдается сильная фотолюминесценция однослойного графена. Но 2сГ и более многослойные графены остаются нелюминесцирующими [116].

Для идентификации Г чаще всего используют КР-спектроскопию [117-119] и атомно-силовую микроскопию (АСМ) [120]; реже – сканирующую туннельную микроскопию (СТМ) [121, 47] и ПЭМ.

**Б) Спектроскопия КР**

Спектроскопия КР является неdestructивным и быстрым методом идентификации Г, как правило, позволяет надежно отличить 1сГ от Гр, а также от 2-х, 3-х слойных мсГ [117]. В работах [117-119] показано, что для Гр и Г в спектрах КР наблюдаются два главных пика: G-линия, характеризующая колебания системы  $sp^2$  углеродных связей ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) (графитоподобная зона), и 2D-линия ( $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ ), являющаяся обертоном D-линии (дефектная зона) ( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ). На рис. 23 приведен типичный КР спектр для Гр и 1сГ.

В спектре 1сГ наблюдается симметричный острый пик 2D-линии, в то время как для Гр – неразрешенный уширенный пик, смещенный в длинноволновую область по отношению к 1сГ. Следует, однако, отметить, что в большинстве экспериментов КР-спектры представляют нечто среднее между идеальными кривыми, приведёнными на рис. 23, что существенно затрудняет идентификацию образцов.

Как правило, данный метод не позволяет определять точное количество слоев в мсГ, когда их число возрастает до 5-10 слоев. В то же время, при

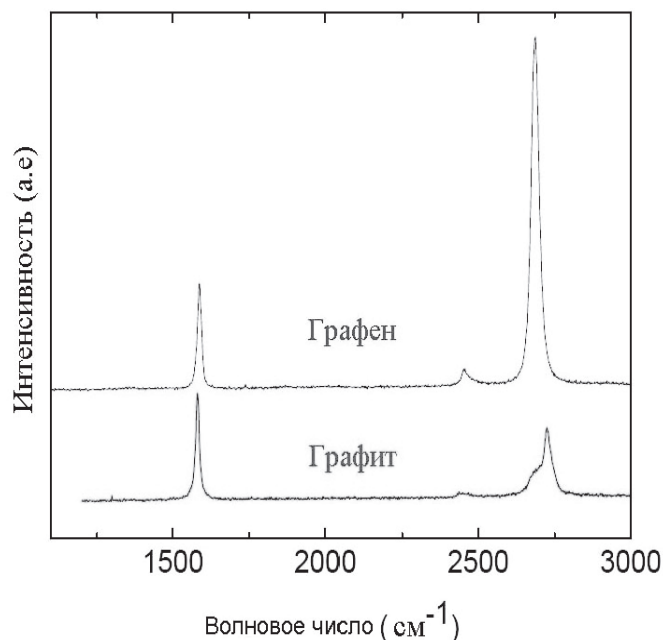


Рис. 23. Типичный КР спектр графита и графена [117].

использовании соотношения  $I_G/I_{2D}$  иногда это затруднение удаётся преодолеть [54]. Прецизионное исследование КР-спектров 1сГ позволяет определить степень дефектности структуры за счёт рассеяния на дефектах  $\pi$ -электронов, возбуждённых лазерным излучением. Среди множества образцов удаётся выделить полностью бездефектные чешуйки однослойного графена. КР-спектроскопия использована также для идентификации ГрО и ХМГр [122].

**В) Сканирующая туннельная микроскопия**

ВОПГ традиционно использовался в СТМ экспериментах в качестве атомно-гладкой подложки для идентификации различных нанообъектов. В этих экспериментах обычно видны 3 из 6 атомов углерода кольца за счет АВ упаковки слоев графита. При таком расположении слоев электронная плотность значительно больше у тех атомов, которые затенены в нижнем слое, и только они видны в СТМ. В отличие от этого в однослойном графене видны все 6 атомов углерода (рис. 24, 25).

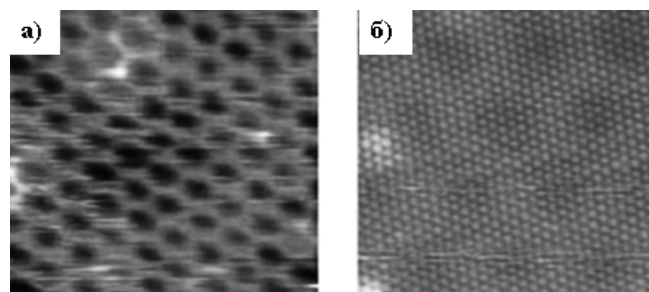


Рис. 24. СТМ изображение: а) однослойного графена на 6H-SiC (0001); б) бислойного графена 6H-SiC (0001) [121].

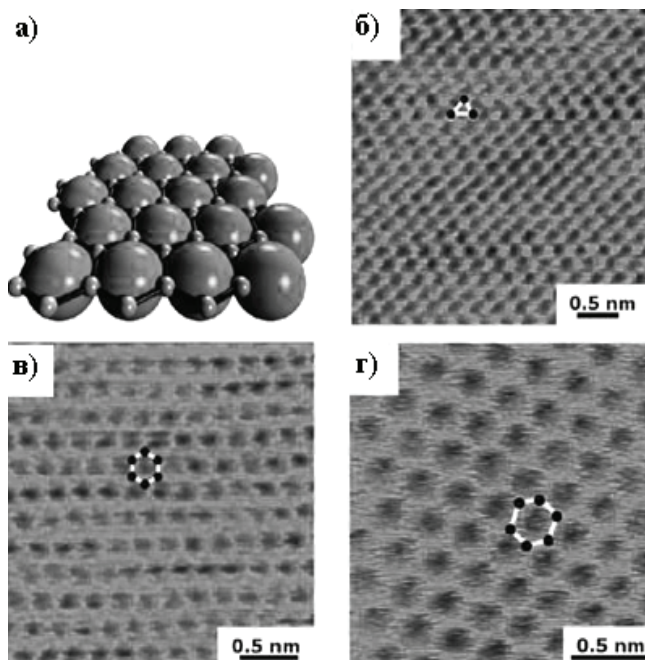


Рис. 25. а) Схематическое изображение (модель) однослойного графена на поверхности Ni (111). Далее СТМ изображения: б) графена с *p*-слоями; в) и г) – однослойного графена [121].

Следовательно, с помощью СТМ можно надёжно отличить однослойный графен от многослойного; однако, для получения такого рисунка необходим достаточно сложный эксперимент, требующий работы в ультравысоком вакууме.

#### Г) Атомно-силовая микроскопия

Метод не требует проводящей подложки и довольно часто используется для измерения формы и толщины нанобъектов. АСМ с успехом применяется для определения числа слоёв (от 3-х до 10-ти) в многослойных графенах. Что касается однослойного графена, то в ряде экспериментов однослойный графен обычно виден как лист с толщиной 0.6 нм или немного больше (вплоть до 1 нм); считается, что графен, как всякий нанобъект, при переносе на подложку сорбирует на своей поверхности молекулы растворителя (в частности, слой воды [123, 124]) и другие трудноконтролируемые примеси; игла АСМ описывает такой комплекс как единый объект, что и приводит к завышению значений толщины монослоя графена (рис. 26).

Результаты использования данного метода в сильной степени зависят от подготовки образца и нанесения его на подложку, а также от выбора подложки [120].

#### Д) Динамическое рассеяние света

В последнее время для определения размера частиц Г в дисперсиях в воде или органических растворителях применяется метод динамического

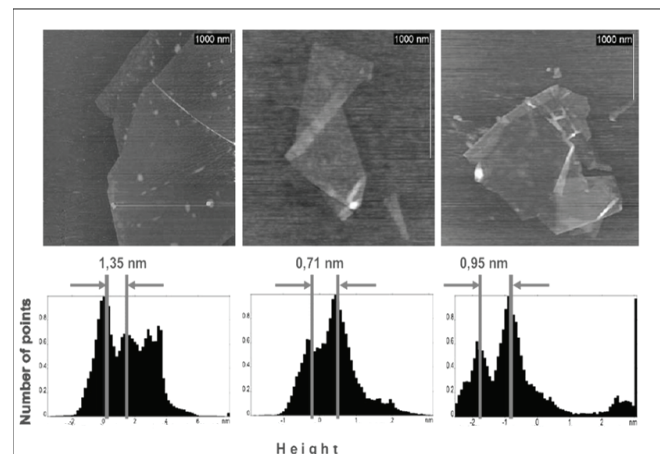


Рис. 26. Изображение АСМ слоев графена [120].

рассеяния света. Метод даёт верхний предел латерального размера чешуек Г; что касается толщины, то получающиеся результаты в силу особенностей метода, менее надёжны.

## 7. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ – СВОЙСТВА ГРАФЕНА

Структурные особенности графенового листа таковы, что здесь исследователи впервые встретились с системой, в которой носители заряда, имея неограниченную свободу перемещения в плоскости, замкнуты в узком пространстве между «стенками», находящимися друг от друга на кратчайшем атомном расстоянии  $\sim 0.35$  нм, что приводит к появлению уникальных электрофизических характеристик и других необычных свойств графена. Прежде всего, будем рассматривать свойства так называемого «подвешенного» однослойного графена, т.е. образца, свободно висящего между двумя электродами.

### 7.1. Электрофизические характеристики

Так теоретические расчёты позволяют ожидать в идеальном графене огромную подвижность носителей – при комнатной температуре это величина порядка  $10^5$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  (пока в эксперименте получена подвижность  $1,5 \cdot 10^4$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ) [125]. Считается, что перенос заряда в таких системах при комнатной температуре на наноуровне носит баллистический характер. Группе Kim в 2008 г. удалось определить подвижность заряда в подвешенном графене, превышающую 200 000  $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ , такую высокую величину прежде всего обусловило отсутствие дефектов в образце. Это – на один-два порядка выше, чем подвижность носителей в чистом кристаллическом кремнии: табличное значение подвижности в чистом Si при комнатной температуре



Таблица 3

Сравнительные электрофизические характеристики графена и кремния

Подвижность носителей заряда	Значение, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Кремний	$\sim 1.4 \cdot 10^3$
Графен	$\sim 1.5 \cdot 10^4$ (экспериментальное)
Графен	$\sim 2.0 \cdot 10^5$ (теоретическое)

–  $1.4 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  [126], что позволяет рассматривать графен в качестве соперника кремния в нанoeлектронике. В то же время, в других работах оценки подвижности носителей заряда не столь высоки; так в [127] авторы использовали специальную методику ионного скрининга зарядовых ловушек и получили значение подвижности носителей заряда  $5000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  в пленке графена в соответствующем электродном устройстве, что по их мнению лишь в 2 раза меньше того же параметра для графена, полученного по методу Новоселова ( $10\,000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ). Есть и другие оценки.

Ясно, что подвижность носителей заряда в графене чрезвычайно велика, но получить точные количественные значения, по-видимому, непросто в силу особенностей объекта.

Помимо высокой подвижности носителей в графене удалось наблюдать квантовый эффект Холла при комнатной температуре [128, 129].

7.2. Теплопроводность

Устойчивая работа электронных устройств в большой степени зависит от температуры. Постоянно идёт поиск материалов, способных рассеивать тепло, выделяющееся при работе приборов и устройств. При измерении теплопроводности подвешенного графена величина теплопроводности при комнатной температуре

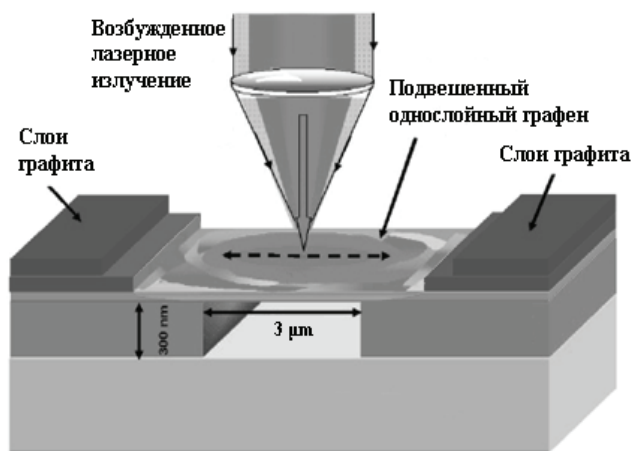


Рис. 27. Схема установки для определения теплопроводности однослойного графена [130].

Таблица 4

Сравнительные значения теплопроводности графена, углеродных нанотрубок и кремния

Материал	Теплопроводность, $\text{Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$
Кремний	145
Углеродные нанотрубки	3000-3500
Графен	5300

составила  $5000 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$  (получено на основании измерения Раман-спектров), т.е. в 2,5 раза больше, чем у алмаза, теплопроводность которого считалась наибольшей из известных на сегодня материалов. Такая величина могла бы решить проблему отвода тепла в нанoeлектронике [130] (рис. 27).

Считается, что высокая теплопроводность графенов обусловлена структурным совершенством тех небольших образцов, на которых она была измерена. К сожалению эта величина уменьшается при увеличении их размеров; так, коэффициент теплопроводности графенов длиной от 1 до 5 мкм снижается в диапазоне от  $5000$  до  $3000 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ ; такую зависимость обычно связывают с фононным механизмом теплопроводности. Однако в других экспериментах однослойный графен обычно фиксируют на подложках, как правило – диэлектрических, что приводит к рассеянию фононами подложки и примесями. Так, слой графена на поверхности  $\text{SiO}_2$  имел теплопроводность всего  $600 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$  [131], что, однако всё же больше, чем у меди; ее теплопроводность равна  $400 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$  при комнатной температуре, но реально используются очень тонкие пленки, теплопроводность которых ниже (меньше  $250 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ ). О теплопроводности в направлении, перпендикулярном плоскости графена см. в [132].

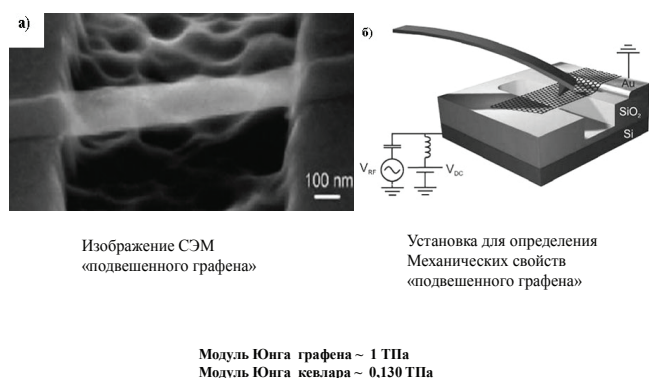
7.3. МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

Кроме необычных электрофизических свойств, графен имеет высокую механическую прочность; она соответствует так называемой «теоретической прочности бездефектного твёрдого тела» и в настоящее время является рекордной [133] (рис. 28).

Однослойная чешуйка  $\text{GrO}$  имеет существенно меньший модуль Юнга –  $207,6 \text{ ГПа}$  [133].

7.4. ГРАФЕН НА ПОДЛОЖКАХ

Физические свойства графена очень сильно зависят от взаимодействия с субстратом, на котором находится графеновый лист [135]. Имеется



**Рис. 28.** Механические характеристики «подвешенного графена» [133].

значительное число работ, где измерялась подвижность зарядов в графене, находящемся на подложках различного типа. Эти величины могут очень существенно отличаться как от значений для подвешенного однослойного графена, так и между собой. Так, полученный по методу Новосёлова однослойный графен на стандартной окисленной кремниевой пластине имеет при комнатной температуре подвижность зарядов на уровне  $15000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ , тогда как выращенный методом CVD на меди –  $4050 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$ . В то же время подвешенный однослойный графен обладает подвижностью заряда на уровне  $200000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  [136]. Так называемый восстановленный из ГрО графен обладает проводимостью на уровне  $4\text{--}12 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{сек}$  [137].

### 7.5. Как меняются свойства однослойного графена с увеличением числа слоев?

Вопрос о том, в какой мере у двух-, трех- и более «слоистых» графенов сохраняются уникальные свойства однослойного графена, остается открытым.

Прежде всего, встает вопрос о том, как соотносятся упакованные слои друг относительно друга (как они повернуты) в двух- и трехслойных графенах. Бислойный графен также является 2D системой, которая отличается зонной структурой и электронными свойствами от однослойного графена. Авторы работы [138] считают, что мультислойный эпитаксиальный графен, выращенный на SiC(0001)–поверхности является формой углерода, состоящей из однослойных чешуек графена. Многослойная пленка графена, выращенная на С грани SiC обладает всеми транспортными свойствами подвешенного однослойного Г. Вывод этой

работы: для того, чтобы была графеновая электроника, необязательно получать идеальный однослойный графен, поскольку многослойная пленка обладает требуемыми электронными свойствами [138]. С другой стороны, в работе [139] наблюдали экспоненциальное снижение проводимости с ростом числа слоёв в мультислойном графене; считается, что это происходит в связи с ростом числа дефектов. В дополнение к этому в работе [140] показано, что электрофизические свойства одно- и бислойного графена резко различаются. Показано, что подвижность носителей в трехслойном графене, оказавшимся полуметаллом, составляет  $\mu \approx 10^3 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , что примерно на порядок меньше, чем в однослойном, причем  $\mu$  монотонно уменьшается с ростом числа слоев  $N$  от 1 до 3 [141].

Следует отметить, что золото, осажденное термическим способом на  $n$ -слойные графены, по-разному взаимодействует с этими субстратами в зависимости от числа их слоев  $n$ , что указывает на различные свойства поверхности графенов по мере увеличения числа слоёв [142].

В работе [143] найдено, что кинетика окисления графена в сильной степени зависит от числа слоев в образце. Уже 3-х слойный образец по устойчивости к кислородной коррозии аналогичен макрообразцу натурального графита, в то время как однослойный графен реагирует намного быстрее.  $1\text{сГ}$  энергично адсорбирует кислород и способен десорбировать его в токе аргона при действии УФ-излучения, в то время как уже трёхслойный графен ведёт себя, как графит [143].

Таким образом, каждый из последовательных объектов –  $1\text{сГ}$ ,  $2\text{сГ}$ ,  $м\text{сГ}$  – обладает определенным комплексом свойств, присущих именно этому веществу. Необходимо научиться их разделять, надежно идентифицировать и использовать уникальный набор свойств таких объектов.

## 8. ХИМИЯ ГРАФЕНА И ЕГО АНАЛОГОВ

Физические свойства Г находятся в центре внимания множества исследователей, в то время как химия этого нанообъекта изучена слабо. Реакционная способность Г определяется наличием в нём протяжённой полиароматической  $\pi$ -системы и концевыми координационно ненасыщенными атомами С. Последние обычно связаны с –ОН или (реже) –СООН группами, свойства которых мало отличаются от фенолов и ароматических карбоновых кислот.

Легко поляризуемая  $\pi$ -система Г в равной степени активна как по отношению к электрофильным, так и нуклеофильным реагентам (рис. 29).

Пример активного  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия Г зафиксирован при образовании супрамолекулярных комплексов с производными порфирина [144]; см. также [145]. В работе использовалась дисперсия восстановленного графена. Считается, что чешуйки графена заряжены отрицательно, поэтому при образовании супрамолекулярного ансамбля наряду с  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием имеет место электростатическое взаимодействие с плоским положительно заряженным порфириновым циклом.

Следует также отметить, что лёгкий для внутренних циклов диеновый таутомерный переход  $2(6\pi) \rightarrow 3(4\pi)$  делает систему Г восприимчивой также к радикальным реагентам. В работах [146, 147] показано, что такие радикалы как 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидин-оксил, фенильный радикал, дихлоркарбен могут присоединяться к поверхности Г. Так, присоединение алкильных радикалов с образованием ковалентной связи осуществлено в работе [148] при взаимодействии дисперсии Г с алкилйодидами в присутствии перекиси бензоила. Там же показано, что при терморазложении арилазидов возникающие нитрены активно атакуют Г с образованием соответствующих производных. Карбокатионы также присоединяются к этой протяженной полиароматической системе, в частности борофторид паранитрофенил диазония эффективно арилирует графен. О протекании реакции в данном случае следили по изменению проводимости графенового листа, подвешенного

между электродами. Реакция быстрая; отмечено, что более 60% изменения электропроводности наблюдается в первые 5 минут после введения реагента (с 30 нА до 7 нА). Уменьшение проводимости авторы связывают с переходом части атомов углерода из  $sp^2$  в  $sp^3$  состояние при присоединении к ним пара-нитрофенильной группы [149]. Подобного рода химическая модификация графена путём перехода части атомов С в  $sp^3$  состояние позволяет проводить направленное изменение электронного состояния системы; иными словами, проводить электронную инженерию, меняя локально ширину запрещенной зоны [150]. Кроме того, в работе [151] исследовано взаимодействие Г с той же солью диазония, однако с использованием в качестве методов анализа Раман- и ожеспектроскопии. Показано, что однослойный Г на порядок более реакционноспособен, чем би- и многослойные образцы Г. Также отмечается, что реакционная способность краевых колец выше, чем внутренних. Это в общих чертах совпадает с результатами квантово-химических расчетов графеновых полос с использованием секстетной теории ароматичности Кларка [152]. Это различие в реакционной способности внутренних и концевых колец использовано в работе [153] для ковалентного присоединения фенильных колец (при действии фенилдиазония) к концевым кольцам «графеновых полосок» с целью их стабилизации и повышения растворимости в органических растворителях. В покрывающих графен фенильных кольцах можно иметь большой набор разнообразных заместителей, влияющих как на электронные свойства, так и на растворимость чешуек. Так, покрытый  $n$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH группами графен хорошо растворяется в диметилформамиде [154].

*ПРИМЕЧАНИЕ: продукт присоединения солей диазония к Г не выделялся и не характеризовался обычными методами характеризации органических соединений. Единственным свидетельством в пользу присоединения паранитрофенильного кольца к Г служат спектры XPS по азоту. В отличие от исходного Г, где азота нет, в спектре продукта взаимодействия с солью диазония авторы наблюдали широкий пик (406 эВ), соответствующий пара-нитрогруппе фенильного кольца, присоединенного к Г.*

Как полиароматическая система Г присоединяет и другие активные реагенты с образованием ковалентных связей. В 2009 г. из Г был получен новый материал, который создатели назвали графан

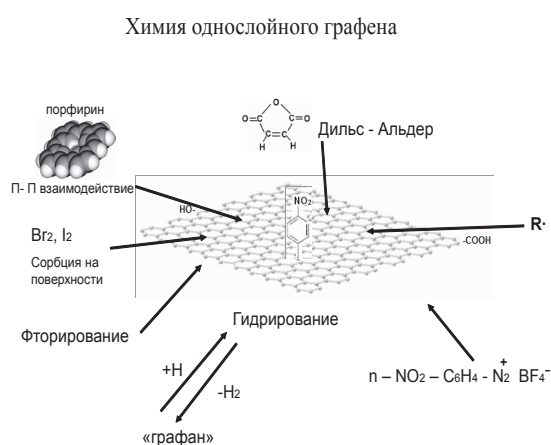


Рис. 29. Химия однослойного графена.

[155]. Выдержка Г в водородной плазме приводит к присоединению атомов водорода к слоям Г – гидрированию; присоединение водорода локально нарушает  $\pi$ -систему графена, но в целом, плоский характер слоёв сохраняется. Процесс обратим: выдержка графана при 450°C в течение 24 часов приводит к дегидрированию графана и восстановлению  $\pi$ -системы Г. Позднее в работе [156] подтверждено, что гидрирование графена действительно полностью обратимо; авторам удалось получить “чистый” графен посредством отжига графана при температуре 800°C. На основании этих экспериментов считается, что графен может быть использован в качестве материала для хранения водорода в водородной энергетике.

В отличие от Г, как хорошего проводника, графан оказался диэлектриком. Полагают, что частичное гидрирование может превратить графен в полупроводник, и таким путём можно будет получать весь спектр материалов, необходимых для создания углеродной электроники. Такое частичное гидрирование проведено при УФ-облучении чешуек ГрО в атмосфере  $H_2$  [157].

К графену присоединяется не только водород. Так, продукты распада  $CF_4$  в плазме (F-радикал +  $CF_3$ -радикал) эффективно взаимодействует с Г с образованием ковалентных продуктов фторирования последнего [158]. Позднее было проведено фторирование графена действием  $XeF_2$  [159].

В то же время считается, что бром и иод в парах лишь сорбируются на поверхности графена без образования связи с атомами С [160].

Вопрос об участии однослойного графена в реакции Дильса-Альдера (циклоприсоединения) в настоящее время остается открытым. Расчеты энергий активации реакции Дильса-Альдера показывают, что с увеличением числа колец в полиароматических углеводородах энергия активации уменьшается. Экстраполяция этих оценок на  $\pi$ -систему графена с несомненностью указывает на его потенциально высокую реакционную способность по отношению к диенофилам, но экспериментальные данные пока отсутствуют [161].

Таким образом, из изложенного видно, что Г – высокореакционный материал и его интересная химия ждёт своих исследователей. Считается, что путём химической модификации можно будет направленно менять электрофизические характеристики графена – превращать из проводника в

полупроводник и направленно менять ширину запрещённой зоны последнего.

### 8.1. Модификация О-содержащих функциональных групп

Кислородсодержащие функциональные группы (-ОН, -СООН, >С=О и их комбинации) всегда присутствуют по периметру чешуек однослойного и многослойных графенов; в чешуйках окисленного графита и продуктов его восстановления к ним добавляется большое число О-содержащих групп, присоединённых к внутренним шестичленным кольцам; здесь появляются лактонные группы, фрагменты – аналоги окиси этилена и т.п. Органическая химия таких функциональных групп хорошо изучена и их превращения можно с успехом использовать для модификации свойств графена и его аналогов. Например, для создания устойчивой дисперсии в неполярных растворителях в [162] чешуйки ГрО обрабатывают раствором  $C_{18}H_{37}Br$  в Ру/DMF; этерификация -ОН групп длинным  $C_{17}$ -радикалом делает чешуйки достаточно гидрофобными. Возможности модификации графенов с использованием нитренов рассмотрены в [163]. Пептиды как полифункциональные молекулы также можно химически привязывать к поверхности графена [164].

Чешуйки окиси графита содержат большое число функциональных групп различных типов; их функционализация может быть легко осуществлена с использованием так называемых силанизирующих реагентов, ассортимент которых в настоящее время достаточно широк. Успешный пример можно найти в [165], где поверхность ГО модифицирована ЕДТА через соответствующее  $(CH_3O)_3Si$ -производное (рис. 30). Тот же приём использован для гидрофобизации поверхности окиси графена при взаимодействии с октадециламином [166].

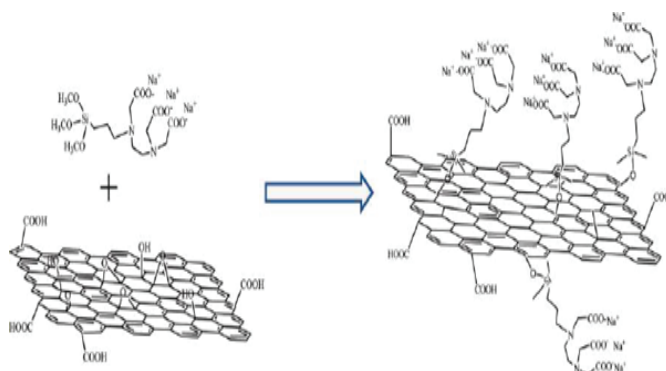


Рис. 30. Графен и ЕДТА – модифицированный графен [165]

## 8.2. 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 нанобъект, 1сГ характеризуется высокой поверхностной энергией. Хотя количественные оценки пока отсутствуют, определённые проявления этого эффекта имеются. Поляризуемость  $\pi$ -электронной системы Г определяет его растворимость; так, в работе [167] сообщается о диспергировании Г в 40 различных растворителях, причем «качество» диспергирования соответствует параметрам растворимости Хансена и Гидельбранда для соответствующих растворителей. Показано, что наилучшим растворителем для графенов является ДМФ; за ним идут N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, этанол и ацетонитрил, в то время как ацетон и ТГФ для этих целей непригодны [168].

Отмечено, что Г может адсорбировать (и десорбировать) различные молекулы и ионы:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $K^+$ ,  $OH^-$  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 [169].

Отмечена высокая антибактериальная активность графена [170].

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.

## 9. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА И РОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Графен является сопряжённой  $\pi$ -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 наночастицам – 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 (поляризуемости) при изменении числа слоёв.

Работ в этом направлении пока немного. Так, в [171] описано получение наночастиц кобальта на поверхности графена непосредственно на сетки установки ПЭМ высокого разрешения. К капле дисперсии многослойного графена, полученного диспергированием ВОПГ в дихлорэтаноле, добавлена капля раствора  $CoCl_2$  в метаноле. Затем эту сеточку нагревают до  $320^\circ C$  в течение 2 часов. Образуются наночастицы кобальта на графене размером 3 нм [172]. Получены также кристаллы оксидов и гидроксидов металлов группы железа (Fe, Co, Ni); в качестве подложек использовали чешуйки окисленного графена. Кроме  $Ni(OH)_2$  с помощью предложенной методики авторы синтезировали на поверхности графенов нанокристаллы  $CoO(OH)$  и  $Fe_2O_3$ . [172]. Создание композитов графена с металлосодержащими наночастицами выступает одной из перспективных областей в химии Г [97, 101] (рис. 31).

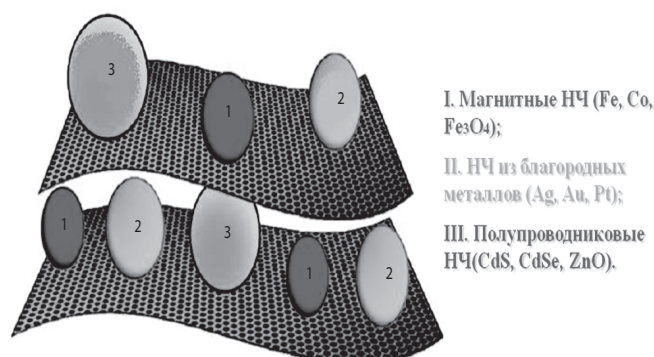


Рис. 31. Металлодепозиция наночастиц на поверхности графена.

В этих работах показана возможность получения таких композитов модифицированием ГрО и последующим его восстановлением. Так, в работе [173] найдено, что графеновый лист может выступать хорошим носителем для наночастиц, используемых в ряде каталитических процессов, в частности электроокисления метанола [174]. Помимо этого, такие системы могут использоваться и в топливных элементах, а также в качестве газовых сенсоров. Наночастицы ZnO можно вырастить в виде столбиков на поверхности чешуек восстановленного ГрО; такой материал использован в [175] в качестве основы для создания высокочувствительного сенсора ( $2 \text{ р.р.м. H}_2\text{S}$  в  $\text{O}_2$  при комнатной температуре).

## 10. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ЕГО АНАЛОГОВ

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  $\mu\text{м}$ , 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. В то же время, в [176] показано, что в результате фильтрации суспензии графенов в смеси ДМФ/ $\text{H}_2\text{O}$  на мембранном фильтре и последующего просушивания на воздухе была получена блестящая мягкая бумага черного цвета, электропроводность которой составила  $1.69 \times 10^3 \text{ См/м}$ , что считается вполне перспективным для дальнейшего использования. Как и у однослойного графена, проводимость такого листа бумаги в направлении, перпендикулярном поверхности, намного меньше. Для устранения этого, в [177] компактировали восстановленные графеновые чешуйки вместе с многослойными углеродными нанотрубками; 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  $\text{SiO}_2$  или полимерные плёнки. Был разработан метод осаждения пленки многослойного графена на диэлектрических материалах, устойчивых при высоких температурах (монокристаллический кварц, сапфир, плавленый  $\text{SiO}_2$  и стандартная кремниевая пластина со слоем  $\text{SiO}_2$  на поверхности) [60]. Преимущество графена состоит в том, что он термически стабилен и может подвергаться термообработке вместе с подложкой, на которую он осажён. В качестве подложек для ряда задач предложено использовать прозрачные проводящие слои ИТО; в [178] 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). В результате такой обработки графеновые

пленки отделялись от подложки. 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  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  или мембраны и тщательно промывали в деионизованной воде.

### В) Введение в полимеры

Получение материалов из чешуек графена, GrO или RGO может быть осуществлено путем введения их в матрицы полимеров разного состава [179]. В этой работе для создания таких композитных материалов чешуйки GrO гомогенно распределяли в матрице ПВА, дальнейшее превращение привело к восстановлению GrO до  $\text{восGrO}$  внутри матрицы. Показано, что введение лишь 1.8% объемных  $\text{восGrO}$  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 [180].

Было ясно, что такой «нежный» объект не может остаться безучастным к структуре и дефектам той поверхности, на которую его переносят. Так, в работе [181] обнаружены структурные искажения, образующиеся при фиксации одно- или многослойного графена на поверхности полимерной пленки полиметилметакрилата (ПММА). Обнаружено, что многослойный графен на гладкой поверхности полимера может создавать стопки из нескольких слоев. Авторы полагают, что образование нанои-скажений 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. В работе [182] получены механически устойчивые, гибкие пленки слоистого строения, в которых чередуются слои PANI и  $\text{восGrO}$ . Показано, что электропроводность таких пленок на порядок выше пленки исходного PANI. Композиты PANI и RGO показывают хорошие свойства в качестве материалов в суперконденсаторах и литиевых батареях.

Создание новых углеродных композитов на основе Г (например,  $1\text{сGrO}$ /полианилин и др. [183]) 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 [184]. Г имеет форму листа из одного слоя атомов углерода, а нанотрубка может быть описана как  $1\text{сГ}$ , 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 путем материал состоял из слоя многостенных нанотрубок, расположенных между несколькими слоями Г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных и проведенные эксперименты показали, что можно с успехом использовать традиционные пути создания материалов из нанобъектов 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.

### 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. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997.
3. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965.
4. Chung D.D.L. Review graphite // *J. of Mater. Sci.*, 2002, 37, 1475-1489.
5. Химическая энциклопедия. Кнунянц И.Л. (ред.). – М.: Сов. энцикл., 1998.
6. Энциклопедия «Современное естествознание». Сойфер В.Н. (ред.). – М.: Изд. дом Магистр-Пресс, 2002.

7. Selig H., Ebert L.B. Graphite intercalation compounds // *Adv.Inorg.Chem. Radiochem.*, 1980, 23, 281-327.
8. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite intercalation compounds and applications. - Oxford: University Press, 1930, 433.
9. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. – Киев: Наукова Думка, 1990.
10. Lopez-Gonzalez J., Martín-Rodríguez A., Rodríguez-Reinoso F. Kinetics of the formation of Graphite oxide // *Carbon*, 1975, 13, 6, 461-464.
11. Hontoria-Lucas C., Lopez-Peinado A.J., De Lopez-Gonzalez J.D., Rojas-Cervantes M.L., Martín-Avanda R.M. Study of oxygen-containing groups in series of graphite oxides: physical and chemical characterization // *Carbon*, 1995, 33, 11, 1585-1592.
12. Herold A., Furdin G., Guerard D., Hachim L., Nadi N.E., Vangelisti R. Some aspects of graphite intercalation compounds // *Annales de Physique*, 1986, 11, 2, 3-11.
13. Henning G.R. Interstitial compounds of graphite // *Progr. In Inorg. Chem.*, 1959, 1, 125-205.
14. Ebert L.B. Intercalation compounds of graphite // *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1976, 6, 181-211.
15. Dzurus N.L., Hennig G.R. Graphite compounds // *J.Am.Chem.Soc.*, 1957, 79, 1051-1054.
16. Metrot A., Fischer J.E. Charge transfer reactions during anodic oxidation of graphite in  $H_2SO_4$  // *Synt. Met.*, 1981, 3, 3, 201-207.
17. Aronson S., Lemont S., Weiner J. Determination of the  $H_2SO_4:HSO_4^-$  and  $HClO_4:ClO_4^-$  ratios in graphite lamellar compounds // *Inorg. Chem.*, 1971, 10, 6, 1296-1298.
18. Julietti R.J., Riley D.L. Determination of chlorine and sulphur in small samples of carbon and graphite / Second conference on industrial carbon and graphite. London.— Soc. Chem. Ind., 1966, 86-89.
19. Iskander B., Vast P. Etude par spectrometrie raman du materiau obtenu par trition de Facide sulfurique dans le graphite // *J. Ram. Spectros.*, 1981, 11, 4, 247-251.
20. Авдеев В.В., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Мартынов И.Ю., Сеземин А.В. Синтез соединений внедрения с  $HNO_3$  // *Вестн. Моск. Ун-та*, 1999, 40, 6, 422-425.
21. Inagaki M. Graphite-nitrate residue compound with a smaller interlayer spacing than graphite // *Carbon*, 1967, 5, 3, 317-318.
22. Savoskin M., Jaroshenko A. New kinetic model for graphite nitrate hydrolyses / 9<sup>th</sup> International symposium on intercalation compounds ISIC-9., 1967, 1, 19.
23. Bottomley M.J., Parry G.S., Ubbelohde A.R. Thermal expansion of some salts of graphite // *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1964, 279, 1378, 291-301.
24. Inagaki M., Suwa T. Pore structure analysis of exfoliated graphite using image processing of scanning electron micrographs // *Carbon*, 2001, 39, 915-920.
25. 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.
26. Celzard A., Schneider S., Mareche J.F. Densification of expanded graphite // *Carbon*, 2002, 40, 12, 2185-2191.
27. Toyoda M., Inagaki M. Heavy oil sorption using exfoliated graphite. New application of exfoliated graphite to protect heavy oil pollution // *Carbon*, 2000, 38, 2, 199-210.
28. Chen X., Song K., Li J., Liv J. Preparation of lower-sulfur content and expandable graphite // *Carbon*, 1996, 34, 12, 1599-1603.
29. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия Элементов. Книга II. – М.: Химия, 2001.
30. Li H., He X., Kang Z., Huang H., Liu Y., Liu J., Lian S., Tsang C.H.A., Yang X., Lee S.-T. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design // *Angew.Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 26, 4430-4434.
31. Jiang H., Chen F., Lagally M.G., Denes F.S. New Strategy for Synthesis and Functionalization of Carbon Nanoparticles // *Langmuir*, 2010, 26, 3, 1991-1995.
32. Sun Y.-P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K.A.S., Pathak P., Meziani M.J., Harruff B.A., Wang X., Wang H., Luo P.G., Yang H., Kose M.E., Chen B., Veca L.M., Xie S.-Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence // *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 24, 7756-7757.
33. Wang F., Pang S., Wang L., Li Q., Kreiter M., Liu C.-Y. One-Step Synthesis of Highly Luminescent Carbon Dots in Noncoordinating Solvents // *Chem. Mater.*, 2010, 22, 16, 4528-4530.
34. Avouris P. Graphene: Electronic and Photonic Properties and Devices // *Nano Lett.*, 2010, 10, 11, 4285-4294.
35. Wang Sh., Tang L.A., Bao Q., Lin M., Deng S., Goh B.M., Loh K.P. Room-Temperature Synthesis of Soluble Carbon Nanotubes by the Sonication of Graphene Oxide Nano-sheets // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 16832-16837.
36. Lui C.H., Liu L., Mak K.F., Flynn G.W., Heinz T.F. Ultraflat graphene // *Nature*, 2009, 462, 339-341.
37. Jia X., Hofmann M., Meunier V., Sumpter B.G., Campos-Delgado J., Romo-Herrera J.M., Son



- H., Hsieh Y.-P., Reina A., Kong J., Terrones M., Dresselhaus M.S. Controlled formation of sharp zig-zag and armchair edges in graphitic nanoribbons // *Science*, 2009, 323, 1701-1705.
38. Girit Ç.Ö., 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. Graphene at the Edge: Stability and Dynamics // *Science*, 2009, 323, 5922, 1705-1708.
39. Terrones M. Sharpening the Chemical Scissors to Unzip Carbon Nanotubes: Crystalline Graphene Nanoribbons // *ACS Nano*, 2010, 4, 4, 1775-1781.
40. Joshi R.K., Gomez H., Alvi F., Kumar A. Graphene films and ribbons for sensing of O<sub>2</sub> and 100 ppm of CO and NO<sub>2</sub> in practical conditions // *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 6610-6613.
41. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Графен – новый углеродный наноматериал // *Неорганические материалы* 2011, 47, 1, 5-14.
42. Nourbakhsh A., Cantoro M., Klekachev A., Clemente F., Sore B., Veen M.H. van der, Vosch T., Stesmans A., Sels B., De Gendt S. Tuning the Fermi Level of SiO<sub>2</sub>-Supported Single-Layer Graphene by Thermal Annealing // *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 6894-6900.
43. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // *Science*, 2004, 306, 5696, 666-669.
44. Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. Two-dimensional atomic crystals // *PNAS*, 2005, 102, 30, 10451-10453.
45. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'Ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // *Nature Nanotech.*, 2008, 3, 9, 563-568.
46. An X., Simmons T., Shah R., Wolfe Ch., Lewis K.M., Washington M., Nayak S.K., Talapatra S., Ka S. Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized Graphene from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications // *Nano Lett.*, 2010, 10, 11, 4295-4301.
47. Yang H., Mayne A.J., Boucherit M., Comtet G., Dujardin G., Kuk Y. Quantum Interference Channeling at Graphene Edges // *Nano Lett.*, 2010, 10, 3, 943-947.
48. Lu J., Yang J., Wang J., Lim A., Wang S., Loh K.P. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids // *ACS NANO*, 2009, 3, 8, 2367-2375.
49. Eizenberg M., Blakely J.M. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111) // *Surf.Sci.*, 1979, 82, 1, 228-236.
50. Aizawa T., Souda R., Otani S., Ishizawa Y., Oshima C. Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces // *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64, 7, 768-771.
51. Tontegode A.Y. Carbon on transition metal surfaces // *Progr. Surf. Sci.*, 1991, 38, 3-4, 201-429.
52. Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Y. Two Dimensional Graphite Films on Metals and Their Intercalation // *Int. J. modern Phys. B*, 1997, 11, 16, 1865-1911.
53. Kim K.S., Zhao Y., Jang H., Lee S.Y., Kim J.M., Kim K.S., Ahn J.-H., Kim P., Choi J.-Y., Hong B.H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // *Nature*, 2009, 457, 7230, 706-710.
54. Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M.S., Kong J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // *Nano Lett.*, 2009, 9, 1, 30-35.
55. Lee Y., Bae S., Jang H., Jang S. Wafer-Scale Synthesis and Transfer of Graphene Films // *Nano Lett.*, 2010, 10, 2, 490-493.
56. Li X., Cai W., Colombo L., Ruoff R.S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling // *Nano Lett.*, 2009, 9, 12, 4268-4272.
57. Cai W., Zhu Y., Li X., Piner R.D., Ruoff R.S. Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes // *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95, 12, 123115-3.
58. Gao J.-H., Fujita D., Xu M.-S., Onishi K., Miyamoto S. Unique Synthesis of Few-Layer Graphene Films on Carbon-Doped Pt<sub>83</sub>Rh<sub>17</sub> Surfaces // *ACS Nano*, 2010, 4, 2, 1026-1032.
59. Sutter P.W., Flege J.I., Sutter E.A. Epitaxial graphene on ruthenium // *Nat. Mater.*, 2008, 7, 5, 406-411.
60. Ismach A., Druzgalski C., Penwell S., Schwartzberg A., Zheng M., Javey A., Bokor J., Zhang Y. Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces // *Nano Lett.*, 2010, 10, 1542-1548.
61. Yakes M.K., Gunlycke D., Tedesco J.L., Campbell P.M., Myers-Ward R.L., Eddy C.R., Gaskill D.K., Sheehan P.E., Laracuente A.R. Conductance Anisotropy in Epitaxial Graphene Sheets Generated by Substrate Interactions // *Nano Lett.*, 2010, 10, 5, 1559-1562.
62. Robinson J., Weng X., Trumbull K., Cavalero R., Wetherington M., Frantz E., LaBella M., Hughes Z., Fanton M., Snyder D. Nucleation of Epitaxial

- Graphene on SiC(0001) // *ACS Nano*, 2010, 4, 1, 153-158.
63. Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C., Mayou D., Li T., Hass J., Marchenkov A.N., Conrad E.H., First P.N., de Heer W.A. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene // *Science*, 2006, 312, 5777, 1191-1196.
  64. Hass J., Varchon F., Millán-Otoya J., Sprinkle M., Sharma N., Heer W.D., Berger C., First P., Magaud L., Conrad E. Why Multilayer Graphene on 4H-SiC (000-1) Behaves Like a Single Sheet of Graphene // *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 12, 125504-4.
  65. Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Röhl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // *Nature Mater.*, 2009, 8, 203-207.
  66. Wang J.J., Zhu M.Y., Outlaw R.A., Zhao X., Manos D.M., Holloway B.C., Mammana V.P. Free-standing subnanometer graphite sheets // *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 7, 1265-1267.
  67. Dato A., Radmilovic V., Lee Z., Phillips J., Frenklach M. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets // *Nano Lett.*, 2008, 8, 7, 2012-2016.
  68. Campos-Delgado J., Romo-Herrera J.M., Jia X., Cullen D.A., Muramatsu H., Kim Y.A., Hayashi T., Ren Z., Smith D.J., Okuno Y., Ohba T., Kanoh H., Kaneko K., Endo M., Terrones H., Dresselhaus M.S., Terrones M. Bulk production of a new form of sp<sup>2</sup> carbon: crystalline graphene nanoribbons // *Nano Lett.*, 2008, 8, 9, 2773-2778.
  69. Liu N., Luo F., Wu H. X. Y. Liu, Ch. Zhang, J. Chen. One-step ionic-liquid-assisted electro-chemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite // *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 10, 1518-1525.
  70. Vall C., Drummond C., Saadaoui H., Furtado C.A., He M., Roubeau O., Ortolani L., Monthieux M., Penicaud A. Solutions of negatively charged graphene sheets and ribbons // *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 47, 15802-15804.
  71. Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Daio H. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors // *Science*, 2008, 319, 5867, 1229-1232.
  72. Li X., Zhang G., Bai X., Sun X., Wang X., Wang E., Dai H. Highly conducting graphene sheets and Langmuir-Blodgett films // *Nature Nanotech.*, 2008, 3, 9, 538-542.
  73. Hao R., Qian W., Zhang L., Hou Y. Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets // *Chem. Commun.*, 2008, 48, 6576-6578.
  74. Worsley K.A., Ramesh P., Mandal S.K., Sandip N., Itkis M.E., Haddon R. Soluble graphene derived from graphite fluoride // *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 445, 1-3, 51-56.
  75. Choucair M., Thordarson P., Stride J.A. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication // *Nature Nanotech.*, 2009, 4, 1, 30-33.
  76. Terrones M. Sharpening the Chemical Scissors to Unzip Carbon Nanotubes: Crystalline Graphene Nanoribbons // *ACS Nano*, 2010, 4, 4, 1775-1781.
  77. Kim W.S., Moon S.Y., Bang S.Y., Choi B.G., Ham H., Sekino T., Shim K.B. Fabrication of graphene layers from multiwalled carbon nanotubes using high dc pulse // *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95, 8, 083-103.
  78. Kim K., Sussman A., Zettl A. Graphene Nanoribbons Obtained by Electrically Unwrapping Carbon Nanotubes // *ACS Nano*, 2010, 4, 3, 1362-1366.
  79. Brodie B.C. Sur le poids atomique du graphite // *Ann. Chim. Phys.*, 1860, 59, 466-472.
  80. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphits-aure // *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 1898, 31, 1481-1499.
  81. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 6, 1339-1339.
  82. Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J., Stewart D.A., Eda G., Mattevi C., Miller S., Chhowalla M. Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide // *NanoLett.*, 2009, 9, 3, 1058-1063.
  83. Hontoria-Lucas C., Lopez-Peinado A.J., Lopez-Gonzalez J. de D., Rojas-Cervantes M.L., Martin-Aranda R.M. Study of oxygen-containing groups in series of graphite oxides: physical and chemical characterization // *Carbon*, 1995, 33, 11, 1585-1592.
  84. Szabó T., Berkesi O., Forgó P., Josepovits K., Sanakis Y., Petridis D., Dékány I. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides // *Chem. Mater.*, 2006, 18, 11, 2740-2749.
  85. Park S., Lee K.-S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene oxide papers modified by divalent ions – Enhancing mechanical properties via chemical cross-linking // *ACS Nano*, 2008, 2, 3, 572-578.
  86. Stankovich S., Piner R.D., Chen X., Wu N., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) // *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 2, 155-158.
  87. Stankovich S., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets // *Carbon*, 2006, 44, 15, 3342-3347.

88. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Graphene oxide dispersions in organic solvents // *Langmuir*, 2008, 24, 19, 10560-10564.
89. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*, 2007, 45, 7, 1558-1565.
90. Lomeda J.R., Doyle C.D., Kosynkin D.V., Hwang W.-F., Tour J.M. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets // *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 48, 16201-16206.
91. Tung V.C., Allen M.J., Yang Y., Kaner R.B. High-throughput solution processing of large-scale graphene // *Nature Nanotech.*, 2008, 4, 1, 25-29.
92. Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J. Facile synthesis and characterization of graphene nano-sheets // *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 22, 8192-8195.
93. Murugan A.V., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nano-sheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage // *Chem. Mater.*, 2009, 21, 21, 5004-5006.
94. Zangmeister Ch.D. Preparation and Evaluation of Graphite Oxide Reduced at 220°C // *Chem. Mater.*, 2010, 22, 19, 5625-5629.
95. Lin Y., Yao J., Li Zh., Liu Y., Li Zh., Wong Ch.-P. Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide // *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 35, 14819-14825.
96. Si Y., Samulski E.T. Synthesis of water soluble graphene // *Nano Lett.*, 2008, 8, 6, 1679-1682.
97. Williams G., Serger B., Kamat P.V. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide // *ACS Nano*, 2008, 2, 8, 1487-1491.
98. D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner and G.G. Wallace. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets // *Nature Nanotech.*, 3, 2, 101-105 (2008).
99. Xu Y., Bai H., Lu G., Li Ch. Shi G. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets // *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 18, 5856-5857.
100. Park S., An J., Piner R.D., Jung I., Yang D., Velamakanni A., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets // *Chem. Mater.*, 2008, 20, 21, 6592-6594.
101. Muszynski R., Seger B., Kamat P.V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 14, 5263-5266.
102. Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide // *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 17, 8535-8539.
103. McAllister M.J., Li J.-L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I.A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite // *Chem. Mater.*, 2007, 19, 18, 4396-4404.
104. Ramanathan T., Abdala A.A., Stankovich S., Dikin D.A., Herrera-Alonso M., Piner R.D., Adamson D.H., Schniepp H.C., Chen X., Ruoff R.S., Nguyen S.T., Aksay I.A., Prud'Homme R.K., Brinson L.C. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites // *Nature Nanotech.*, 2008, 3, 6, 327-331.
105. Yang Q., Pan X., Huang F., Li K. Fabrication of High-Concentration and Stable Aqueous Suspensions of Graphene Nanosheets by Noncovalent Functionalization with Lignin and Cellulose Derivatives // *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 9, 3811-3816.
106. Gao J., Liu F., Liu Y., Ma N., Wang Zh., Zhang X. Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid // *Chem. Mater.*, 2010, 22, 7, 2213-2218.
107. Boehm H.P., Eckel M., Scholz W. Über den Bildungsmechanismus des Graphitoxids // *Anorg. Allg. Chem.*, 1967, 353, 236-242.
108. Gomez-Navarro C., Meyer J.C., Sundaram R.S., Chuvilin A., Kurasch S., Burghard M., Kern K., Kaiser U. Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide // *Nano Lett.*, 2010, 10, 4, 1144-1148.
109. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide // *Langmuir*, 2009, 25, 10, 5957-5968.
110. Pan D., Wang S., Zhao B., Wu M., Zhang H., Wang Y., Li Zh. Jiao. Storage Properties of Disordered Graphene Nanosheets // *Chem. Mater.*, 2009, 21, 14, 3136-3142.
111. Gómez-Navarro C., Burghard M., Kern K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets // *Nano Lett.*, 2008, 8, 7, 2045-2049.
112. Kundhikanjana W., Lai K., Wang H., Dai H., Kelly M.A., Shen Z. Hierarchy of Electronic Properties of Chemically Derived and Pristine Graphene Probed by Microwave Imaging // *Nano Lett.*, 2009, 9, 11, 3762-3765.
113. Kamegawa T., Yamahana D., Yamashita H. Graphene Coating of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Loaded on Mesoporous Silica for Enhancement of Photocatalytic Activity // *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 35, 15049-15053.
114. Gao L., Ren W., Li F., Cheng H.M. Total Color Difference for Rapid and Accurate Identification of Graphene // *ACS Nano*, 2008, 2, 8, 1625-1633.
115. Treossi E., Melucci M., Liscio A., Gazzano M., Samori P., Palermo V. High-Contrast Visualization of Graphene Oxide

- on Dye-Sensitized Glass, Quartz, and Silicon by Fluorescence Quenching // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 43, 15576-15577.
116. Gokus T., Nair R.R., Bonetti A., Bohmler M., Lombardo A., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C., Hartschuh A. Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment // *ACS Nano*, 2009, 3, 12, 3963-3968.
  117. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-photon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid state comm.*, 2007, 143, 1-2, 47-57.
  118. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman Spectra of graphene and graphene layers // *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 18, 187401-4.
  119. Chen C.C., Bao W., Theiss J., Dames C., Lau C.N., Cronin S.B. Raman spectroscopy of ripple formation in suspended graphene // *Nano Lett.*, 2009, 9, 12, 4172-4176.
  120. Obraztsova E.A., Osadchy A.V., Obraztsova E.D., Lefrant S., Yaminsky I.V. Statistical analysis of atomic force microscopy and Raman spectroscopy data for estimation of graphene layer numbers // *Phys. stat. sol. B*, 2008, 245, 10, 2055-2059.
  121. Stolarova E., Rim K.T., Ryu S., Maultzsch J., Kim P., Brus L.E., Heinz T.P., Hybertsen M.S., Flynn G.W. High resolution scanning tunneling mesoscopic imaging of graphene sheets on an insulating surface // *PNAS*, 2007, 104, 22, 9209-9212.
  122. Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C., Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R. Raman spectra of graphene oxide and functionalized graphene sheets // *Nano Lett.*, 2008, 8, 1, 36-41.
  123. Katsnelson M.I. Just Add Water // *Science*, 2010, 329, 5996, 1157-1158.
  124. Xu K., Cao P., Heath J.R. Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions // *Science*, 2010, 329, 5996, 1188-1191.
  125. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene // *Nature Materials*, 2007, 6, 3, 183-191.
  126. ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ. Кнунянц И.А. (ред.). – М.: «Большая Рос. Энцикл.», т.2, 1990.
  127. Wang S, Ang K., Wang Z., Tang A.L.L., Thong J.T.L., Loh K.P. High Mobility, Printable and Solution-Processed Graphene Electronics // *Nano Lett.*, 2010, 10, 92-98.
  128. Du X., Skachko I., Duerr F., Luican A., Andrei E.Y. Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene // *Nature*, 2009, 462, 192-195.
  129. Bolotin K.I., Ghahari F., Shulman M.D., Stormer H.L., Kim P. Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene // *Nature*, 2009, 462, 196-199.
  130. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // *Nano Lett.*, 2008, 8, 3, 902-907.
  131. Faugeras C., Faugeras B., Orlita M., Potemski M., Nair R.R., Geim A.K. Thermal Conductivity of Graphene in Corbino Membrane Geometry // *ACS Nano*, 2010, 4, 4, 1889-1892.
  132. Koh Y.K., Bae M.-H., Cahill D.G., Pop E. Heat Conduction across Monolayer and Few-Layer Graphenes // *Nano Lett.*, 2010, 10, 11, 4363-4368.
  133. Bunch J.S., Zandbergen A.M., Verbridge S.S., Frank I.W., Tanenbaum D.M., Parpia J.M., Craighead H.G., McEuen P.L. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets // *Science*, 2007, 315, 5811, 490-493.
  134. Suk J.W., Piner R.D., An J., Ruoff R.S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide // *ACS Nano*, 2010, 4, 11, 6557-6564.
  135. Huang L., Hartland G.V., Chu L.-Q., Luxmi, Feenstra R.M., Lian C., Tahy K., Xing H. Ultrafast Transient Absorption Microscopy Studies of Carrier Dynamics in Epitaxial Graphene // *Nano Lett.*, 2010, 10, 4, 1308-1313.
  136. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H.L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // *Solid State Commun.*, 2008, 146, 351-355.
  137. Su Ch.-Y., Xu Y., Zhang W., Zhao J., Tang X., Tsai Ch.-H., Li L.-J. Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers // *Chem. Mater.*, 2009, 21, 23, 5674-5680.
  138. Sprinkle M., Siegel D., Hu Y., Hicks J., Tejeda A., Taleb-Ibrahimi A., Le Fevre P., Bertran F., Vizzini S., Enriquez H., Chiang S., Soukiassian P., Berger C., de Heer W.A., Lanzara A., Conrad E.H. First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure // *PRL*, 2009, 103, 22, 226803-4.
  139. Kim K., Park H.J., Woo B.-C., Kim K.J., Kim G.T., Yun W.S. Electric Property Evolution of Structurally Defected Multilayer Graphene // *Nano Lett.*, 2008, 8, 10, 3092-3096.
  140. Lin Y.-M., Avouris P. Strong Suppression of Electrical Noise in Bilayer Graphene Nanodevices // *Nano Lett.*, 2008, 8, 8, 2119-2125.
  141. Craciun M.F., Russo S., Yamamoto M., Oostinga J.B., Morpurgo A.F., Tarucha S. Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap // *Nature Nanotech.*, 2009, 4, 383-388.
  142. Zhou H., Qiu C., Liu Zh., Yang H., Hu L., Liu J., Yang H., Gu Ch., Sun L. Thickness-Dependent Morphologies of Gold on N-Layer Graphenes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 3, 944-946.
  143. Liu L., Ryu S., Tomasik M.R., Stolyarova E., Jung N., Hybertsen M.S., Steigerwald M.L., Brus L.E., Flynn G.W. Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping // *Nano Lett.*, 2008, 8, 7, 1965-1970.

144. Xu Y, Zhao L, Bai H, Hong W, Li Ch, Shi G. Chemically Converted Graphene Induced Molecular Flattening of 5, 10, 15, 20 - Tetrakis (1-methyl-4-pyridinio) porphyrin and Its Application for Optical Detection of Cadmium(II) Ions // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 37, 13490-13497.
145. Chunder A, Pal T, Khondaker S.I., Zhai L. Reduced Graphene Oxide/Copper Phthalocyanine Composite and Its Optoelectrical Properties // *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 35, 15129-15135.
146. Choi J, Lee H, Kim K-J, Kim B, Kim S. Chemical Doping of Epitaxial Graphene by Organic Free Radicals // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 2, 505-509.
147. Margine E.R., Bocquet M.-L., Blasé X. Thermal Stability of Graphene and Nanotube Covalent Functionalization // *Nano Lett.*, 2008, 8, 10, 3315-3319.
148. Hamilton C.E., Lomeda J.R., Sun Z., Tour J.M., Barron A.R. High-Yield Organic Dispersions of Unfunctionalized Graphene // *Nano Lett.*, 2009, 9, 10, 3460-3462.
149. Sinitskii A., Dimiev A., Corley D.A., Fursina A.A., Kosynkin D.V., Tou J.M. Kinetics of Diazonium Functionalization of Chemically Converted Graphene Nanoribbons // *ACS Nano*, 2010, 4, 4, 1949-1954.
150. Niyogi S., Bekyarova E., Itkis M.E., Zhang H., Shepperd K., Hicks J., Sprinkle M., Berger C., Lau Ch.N., de Heer W.A., Conrad E.H., Haddon R.C. Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene // *Nano Lett.*, 2010, 10, 10, 4061-4066.
151. Sharma R., Baik J.H., Perera C.J., Strano M.S. Anomalously Large Reactivity of Single Graphene Layers and Edges toward Electron Transfer Chemistries // *Nano Lett.*, 2010, 10, 2, 398-405.
152. Wassmann G.T., Seitsonen A.P., Saitta A.M., Lazzeri M., Mauri F. Clar's Theory,  $\pi$ -Electron Distribution, and Geometry of Graphene Nanoribbons // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10, 3440-3451.
153. Zhu Y, Higginbotham A.L., Tour J.M. Covalent Functionalization of Surfactant-Wrapped Graphene Nanoribbons // *Chem. Mater.*, 2009, 21, 21, 5284-5291.
154. Jahan M., Bao Q, Yang J.-X., Loh K.P. Structure-Directing Role of Graphene in the Synthesis of Metal-Organic Framework Nanowire // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 41, 14487-14495.
155. Elias D.D., Nair R.R., Mohiuddin T.M., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science*, 2009, 323, 5914, 610-613.
156. Balog R., Jørgensen B., Wells J., Lægsgaard E., Hofmann P., Besenbacher F., Hornekær L. Atomic Hydrogen Adsorbate Structures on Graphene // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 25, 8744-8745.
157. Matsumoto Y, Morita M., Kim S.Y., Watanabe Y., Koinuma M., Ida Sh. Photoreduction of Graphene Oxide Nanosheet by UV-light Illumination under H<sub>2</sub> // *Chem. Lett.*, 2010, 39, 7, 750-752.
158. Bon S.B., Valentini L., Verdejo R., Fierro J.L.G., Peponi L., Lopez-Manchado M.A., Kenny J.M. Plasma Fluorination of Chemically Derived Graphene Sheets and Subsequent Modification With Butylamine // *Chem. Mater.*, 2009, 21, 14, 3433-3438.
159. Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E., Badescu S.C., Reinecke T.L., Perkins F.K., Zalalutdniov M.K., Baldwin J.W., Culbertson J.C., Sheehan P.E., Snow E.S. Properties of Fluorinated Graphene Films // *Nano Lett.*, 2010, 10, 8, 3001-3005.
160. Kim P, Bru L. Charge Transfer Chemical Doping of Few Layer Graphenes: Charge Distribution and Band Gap Formation // *Nano Lett.*, 2009, 9, 12, 4133-4137.
161. Fort E.H., Donovan P.M., Scott L.T. Diels-Alder Reactivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bay Regions: Implications for Metal-Free Growth of Single-Chirality Carbon Nanotubes // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 44, 16006-16007.
162. Liu J, Wang Y, Xu Sh, Sun D.D. Synthesis of graphene soluble in organic solvents by simultaneous ether-functionalization with octadecane groups and reduction // *Materials Letters*, 2010, 64, 20, 2236-2239.
163. He H, Gao Ch. General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry // *Chem. Mater.*, 2010, 22, 17, 5054-5064.
164. Cui Y, Kim S.N., Jones Sh.E., Wissler L.L., Naik R.R., McAlpine M.C. Chemical Functionalization of Graphene Enabled by Phage Displayed Peptides // *Nano Lett.*, 2010, 10, 4559-4565.
165. Hou Sh., Kasner M.L., Su Sh., Patel K., Cuellari R. Highly Sensitive and Selective Dopamine Biosensor Fabricated with Silanized Graphene // *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 35, 14915-14921.
166. Lin Z., Liu Y, Wong Ch.-P. Facile Fabrication of Superhydrophobic Octadecylamine-Functionalized Graphite Oxide Film // *Langmuir*, 2010, 26, 20, 16110-16114.
167. Hernandez Y, Lotya M, Rickard D, Bergin S.D., Coleman J.N. Measurement of Multicomponent Solubility Parameters for Graphene Facilitates Solvent Discovery // *Langmuir*, 2010, 26, 5, 3208-3213.
168. Shih Ch.-J., Lin Sh., Strano M.S., Blankschtein D. Understanding the Stabilization of Liquid-Phase-Exfoliated Graphene in Polar Solvents: Molecular Dynamics Simulations and Kinetic Theory of Colloid Aggregation // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 41, 14638-14648.

169. Schedin F, Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P, Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nat. Mater.*, 2007, 6, 9, 652-655.
170. Akhavan O., Ghaderi E. Toxicity of Graphene and Graphene Oxide Nanowalls Against Bacteria // *ACS Nano*, 2010, 4, 10, 5731-5636.
171. Warner J.H., Rummeli M.H., Bachmatiuk A., Wilson M., Buchner B. Examining Co-Based Nanocrystals on Graphene Using Low-Voltage Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy // *ACS Nano*, 2010, 4, 1, 470-476.
172. Wang H., Robinson J.T., Diankov G., Dai H. Nanocrystal Growth on Graphene with Various Degrees of Oxidation // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 10, 3270-3271.
173. Kamat P.V. Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 2, 520-527.
174. Guo S., Dong S., Wang E. Three-Dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as an Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation // *ACS Nano*, 2010, 4, 1, 547-555.
175. Cuong T.V., Pham V.H., Chung J.S., Shin E.W., Yoo D.H., Hahn S.H., Huh J.S., Rue G.H., Kim E.J., Hur S.H., Kohl P.A. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor // *Materials Letters*, 2010, 64, 22, 2479-2482.
176. Park S., An J., Jung I., Piner R.D., An S.J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R.S. Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents // *Nano Lett.*, 2009, 9, 4, 1593-1597.
177. Tang Y., Gou J. Synergistic effect on electrical conductivity of few-layer graphene/multi-walled carbon nanotube paper // *Materials Letters*, 2010, 64, 22, 2513-2516.
178. Lee V., Whittaker L., Jaye Ch., Baroudi K.M., Fischer D.A., Banerjee S. Large-Area Chemically Modified Graphene Films: Electrophoretic Deposition and Characterization by Soft X-ray Absorption Spectroscopy // *Chem. Mater.*, 2009, 21, 16, 3905-3916.
179. Zhao X., Zhang Q., Chen D. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based poly(vinyl alcohol) Composites // *Macromolecules*, 2010, 43, 12, 2357-2363.
180. Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Zh., Song H., Yu Zh.-Zh., Koratkar N. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content // *ACS Nano*, 2009, 3, 12, 3884-3890.
181. Li Zh., Cheng Z., Wang R., Li Q., Fang Y. Spontaneous Formation of Nanostructures in Graphene // *Nano Lett.*, 2009, 9, 10, 3599-3602.
182. Wu Q., Xu Y., Yao Zh., Liu A., Shi G. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films // *ACS Nano*, 2010, 4, 4, 1963-1970.
183. Zhang K., Zhang L., Zhao X.S., Wu J. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes // *Chem. Mater.*, 2010, 22, 4, 1392-1401.
184. Yu D., Dai L. Self-Assembled Graphene/Carbon Nanotube Hybrid Films for Supercapacitors // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1, 2, 467-470.

**Губин Сергей Павлович,**

*действительный член РАЕН, д.х.н., зав. лаб. химии наноматериалов, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН,*  
г.Москва, Ленинский просп., 31,  
тел. (495) 954-7136, gubin@igic.ras.ru

**Ткачёв Сергей Владимирович,**

*аспирант, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН*  
г.Москва, Ленинский просп., 31,  
тел. (495) 954-7136

## GRAPHENE AND MATERIALS ON ITS BASIS

Gubin S.P., Tkachev S.V.

*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS,  
Leninsky pr., 31, 117901 Moscow, Russia  
tel. +7(495) 954-7136, e-mail: gubin@igic.ras.ru*

---

The review of the last 3 years the leading journals with high impact factor is provided. In the squall of publications on the theme set by the main identified, the place of the object among other nanomaterials and the range of advanced materials based on graphene with the methods of their production is defined. In the domestic scientific literature published in graphene to the end of 2009 was not found. Particular attention is devoted to terminology. Selection of materials reflects the specific interests of authors - specialists in the field of chemistry and technology of nanoparticles and related materials.

*Keywords:* carbon, graphite, graphitization, nanoparticles, graphene.

УДК 547.022.1/.4

*Bibliography – 184 references*

*Received 10.10.2010*

---