

05;07

Обнаружение графен-графан перестройки по спектрам комбинационного рассеяния света в гидrogenизированном нанопористом углероде

© М.Е. Компан, Д.С. Крылов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 августа 2010 г.

Обнаружено изменение спектров комбинационного рассеяния нанопористого углерода, подвергнутого обработке водородом. Характер изменений дает основание предположить, что обнаружено появление графанов — углеводородных производных графенов.

Обнаружение целого ряда новых форм углерода-фуллерена [1], углеродных трубок [2], графена [3] — усилило интерес и к другим материалам на основе углерода, в том числе и таким, которые не являются аллотропиями самого углерода. Относительно недавно была опубликована работа [4], в которой была обнаружена некая новая модификация графена, названная графаном. Графан был получен действием атомарного водорода на графен. Предполагается, что в результате атом водорода связывался с одной из ковалентных связей каждого атома углерода, попеременно с разных сторон углеродного листа у каждой пары близлежащих атомов С. При этом однослойный лист атомов, исходно являющихся графеном, гофрировался, и углы между связями углеродов приближались к углам sp^3 -координированного углерода. Предложенная модель подтверждена несколькими типами экспериментов [4].

Необходимо отметить, что обнаруженный графан не является качественно новым объектом, так как с точки зрения химии он относится к плоским предельным углеводородам (циклоалканы), к той же группе, что и, например, циклогексан [5]. Его название соответствует тому, что требует химическая номенклатура для такого рода объектов (метан, этан и т.д.). Однако в отличие от последних и, например, от фуллерена графан, как и графен, не является молекулой. Аналогично

графену, представляемому как бесконечный лист, но реально таким не являющимся, графан может оказаться целым классом веществ: чешуек, лент и т.д., что может менять некоторые его свойства.

Нанопористый углерод — технический углеродный материал. В англоязычной технической литературе он носит название по способу производства „carbide derived carbon“ (CDC). Материал получают, действуя на карбиды металлов (например, SiC, TiC, W₄C) газообразным хлором при высоких температурах [6]. Металл из решетки карбидов удаляется в составе летучих хлоридов, а остающиеся атомы углерода перестраивают связи, образуя новый материал — нанопористый углерод. В зависимости от условий производства и, главное, от температуры проведения реакции хлорирования параметры получающегося материала могут отличаться. При низких температурах 400–600°C образующийся углерод преимущественно аморфный, при наиболее высоких температурах 1800–2000°C получающийся материал близок к графиту. При промежуточных температурах хлорирования 800–900°C получающийся нанопористый углерод обладает очень высокой удельной поверхностью, до 1300–1500 м²/g (расчетная удельная площадь графенового листа 2630 м²/g). Большая величина удельной поверхности позволяет использовать такой нанопористый углерод для производства конденсаторов с емкостями до десятков фарад на кубический сантиметр углеродного материала [7].

В данной работе исследовалось комбинационное рассеяние света (КРС) в партиях нанопористого углеродного материала, полученных при разных температурах и с различными видами дополнительной обработки из карбида кремния. В частности, проводилась обработка материала водородом для удаления остаточного хлора: который, как предполагалось, мог оставаться адсорбированным на развитой поверхности.

В спектрах КРС материала преобладали две полосы, так называемые полосы D и G, хорошо известные в спектрах КРС углеродных материалов разного типа [8]. Изменение интенсивностей и ширин полос у разных партий углеродного материала соответствовало увеличению степени графитизации получаемого материала при повышении температуры обработки карбида хлором.

Необычный результат, обнаружение которого составляет предмет данной статьи, был получен на образцах партии углерода, полученного из карбида при 1800°C, и дополнительно прошедших обработку водородом при 700°C. Спектры КРС образцов данной партии и образцов

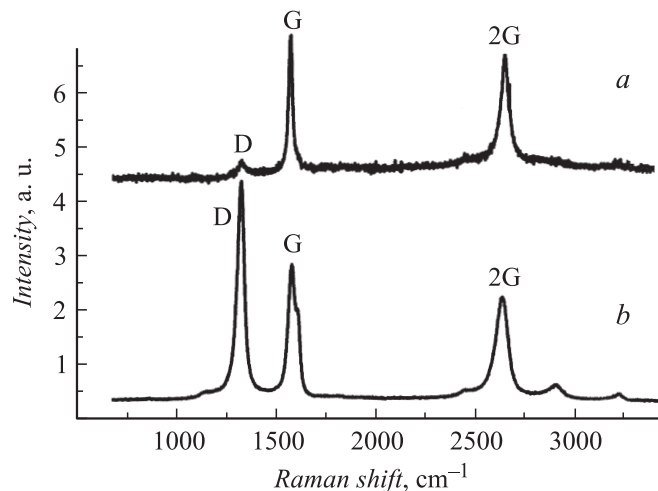


Рис. 1. *a* — спектр нанопористого углеродного материала, полученного хлорированием при температуре 1800°C. Приведены принятые обозначения основных линий, см., например, [8]. *b* — спектр образца, взятого из партии материала, аналогичной предыдущей, но подвергнутого обработке водородом. Дополнительные пояснения в тексте. Спектры получены в разном масштабе и приведены на одном рисунке для удобства сравнения.

контрольной партии, полученных при той же температуре хлорирования, но не проходивших обработку водородом, показаны на рис. 1.

Спектр *a* принадлежит образцу, полученному хлорированием и не проходившему дополнительной обработки водородом, и типичен для образцов, полученных при температурах 1500–2000°C. На спектре отчетливо видна интенсивная и узкая линия G вблизи 1580 см⁻¹. Линия D в области примерно 1320 см⁻¹ существенно слабее линии G. Такой вид спектра свидетельствует о том, что сформировались углеродные кластеры (чешуйки) с графитоподобной структурой. Обращает на себя внимание также интенсивная линия 2G около 2700 см⁻¹. Наличие этой линии свидетельствует о присутствии в материале графеноподобных кластеров с малым количеством углеродных слоев. На спектре *b* у образца, прошедшего обработку водородом, соотношение между линиями обратное — интенсивность узкой линии D превышает интенсивность линии G. Спектральное смещение линии D при этом незначительное.

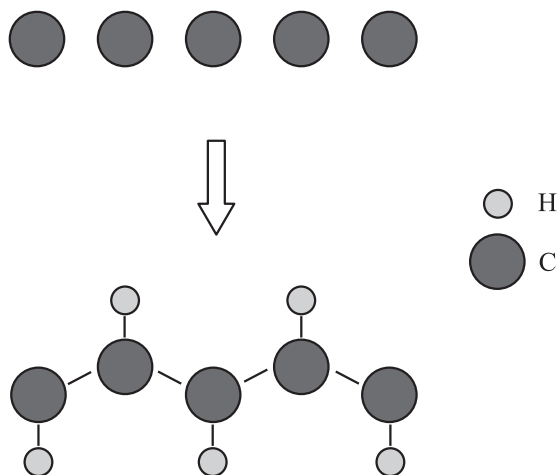


Рис. 2. Переход плоского углеродного листа (графена) в гофрированный лист углеводорода (графана).

Также заметно, что линии G и 2G сохраняются в спектре, а на крыле линии G проявляется дополнительная компонента, так называемая линия D'.

Основной необычный факт — появление интенсивной линии D в спектре материала, прошедшего обработку водородом. Данный факт трудно объяснить, если исходить из распространенной интерпретации линии D как линии, обусловленной дефектами на границах углеродных чешуек [9], поскольку температура обработки водородом была относительно низка и трудно было ожидать существенных структурных изменений в результате этой обработки. Ключом к интерпретации необычного спектра КРС служит уже упоминавшаяся работа [4].

Как убедительно показано в [4], такое изменение спектра свидетельствует о преобразовании графена в графан. Усиление линии D обусловлено превращением структуры плоского углеродного листа в гофрированный лист из sp^3 -координированных углеродных атомов. Схематически, на примере углеродной цепочки, структурный мотив такой перестройки показан на рис. 2.

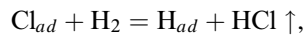
Представляется, что в нашем случае можно провести аналогию с указанной выше работой и принять предложенную там интерпретацию.

Во-первых, в нашем случае исходный материал с большой вероятностью представляет собой конгломерат графеноподобных кластеров с толщиной в среднем один-два углеродных слоя. Подтверждение этому в очень высокой удельной поверхности использованного углеродного материала — около 0.55 от максимальной предельно возможной поверхности для однослойного графена. Кроме того, в зарегистрированных рамановских спектрах интенсивность линии 2G близка к интенсивности линии G, что характерно для малослойных графеноподобных кластеров.

Во-вторых, изменение спектра возникло в результате действия водорода при относительно низких температурах, что, скорее всего, не могло привести к существенной структурной перестройке и образованию дефектов, обеспечивших бы возгорание линии D.

Учтем некоторые дополнительные обстоятельства, не столь однозначные для интерпретации, но помогающие связать наблюдаемую картину в целом.

В [4] графан был получен в результате действия на образец атомарного водорода (тлеющий разряд). В нашем случае использовался обычный газ молекулярного водорода. Представляется, что здесь нет существенного противоречия. В нашем случае имеются основания предполагать, что на поверхности был адсорбирован хлор. Тогда атом адсорбированного хлора мог бы замещаться одним из атомов молекулы водорода с образованием летучей молекулы хлористого водорода по реакции



и хлор, таким образом, мог являться фактором, способствующим атомизации молекулярного водорода.

Детальный анализ спектров также выявляет некоторые сложности. В [4] показано, что превращение графена в графан происходит именно в однослойных графенах. Даже в случае двухслойных соответствующая перестройка спектра очень слабая. Причина этого двоякая — водород не может подойти к слою атомов углерода с двух сторон, и, кроме того, жесткость двухслойного листа затрудняет деформирование с изменением углов связей. Однако на основании наших спектров нельзя сделать заключение о том, что наш объект представляет собой совокупность однослойных углеродных кластеров — для однослойных графенов интенсивность линии 2G должна существенно превышать интенсивность линии G. Мы полагаем, что причина указанной несогласованности в том, что наш объект является смесью кластеров с различным

числом слоев, что естественно для материала, предназначенного для технических применений.

Необходимо также отметить, что в наших экспериментах устойчиво наблюдалось несколько смещенное в сторону меньших энергий положение линии D (около 1320 cm^{-1} вместо более типичного 1350 cm^{-1}). Этот вопрос будет рассмотрен в отдельной работе.

Таким образом, по сумме приведенных аргументов мы делаем вывод, что нам удалось методом спектроскопии комбинационного рассеяния света наблюдать перестройку углеродных графеноподобных кластеров в их углеводородные производные — графаны. Помимо самого факта наблюдения этого нового, недавно обнаруженного объекта, данный результат также дает подтверждение представлениям о структуре нанопористого углерода как совокупности графеноподобных кластеров с малым количеством углеродных слоев.

Авторы выражают благодарность В.В. Соколову за предоставление образцов для исследований.

Работа частично поддержана Программой президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. V. 318. P. 162.
- [2] Oberlin A., Endo M., Koyama T. // Carbon. 1976. V. 14. P. 133.
- [3] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
- [4] Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morosov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K.S. // Science. 2009. V. 323. P. 610.
- [5] <http://ww.3dchem.com/molecules.asp?ID=176>.
- [6] Mohum W.A. // Proceedings of the 4th biennial conference on carbon. Oxford: Pergamon, 1959. P. 443–453.
- [7] Кузнецов В.П., Компан М.Е., Кравчик А.Е. // ISIAEE (Альтернативная энергетика и экология). 2007. N 2 (46). С. 106.
- [8] Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 20. P. 14095.
- [9] Tünstra F., Koenig J.L. // J. Chemical Physics. 1970. V. 53. N 3. P. 1126.