

## Фторографен – новая история старых материалов

*Исследовательской группой А. Гейма в соавторстве с учеными из Института неорганической химии СО РАН получено новое двумерное соединение графена – фторографен. Синтез этого материала заставил вспомнить о методиках, разработанных в ИНХ много лет назад*

В конце 2010 г. произошло событие, знаменательное для исследователей, занимающихся углеродными материалами: наши бывшие соотечественники А. Гейм и К. Новоселов, ныне работающие в Манчестерском университете (Великобритания), были удостоены Нобелевской премии по физике «за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена».

Графен, получаемый механическим отщеплением монослоя с поверхности кристалла графита, представляет собой плоскую полимерную структуру из атомов углерода. Она обладает высокой прочностью и, главное, стабильна на кремниевой подложке. Благодаря высокой подвижности в графене носителей заряда, скорость которых близка к световой (Geim, Novoselov, 2007), этот материал в перспективе сможет заменить кремний – основу современной микроэлектроники.

Препятствиями на этом пути являются, во-первых, трудность получения графена в промышленных масштабах. Во-вторых, отсутствие у него так называемой *запрещенной зоны*, т. е. энергетической «щели» между валентной зоной и зоной проводимости, что делает менее управляемым переход между проводящим и непроводящим состояниями, необходимый для реализации двоичной логики. Эту проблему можно решить с помощью химической модификации (*допирования*) графена, которая может сделать его полупроводником *p*- либо *n*- типа в зависимости от свойств присоединенных к углероду функциональных групп или атомов.

К настоящему времени удалось синтезировать два модифицированных двумерных химических соединения графена. С помощью обработки исходного слоя водородной плазмой был получен гидрированный графен, или *графан* (Elias *et al.*, 2009). Однако оказалось, что этот материал становится нестабильным при температуре чуть выше комнатной. Другая модификация графена

**Ключевые слова:** графен, фторографен, электронные свойства.

**Key words:** graphene, fluorographene, electronic properties

была получена исследовательской группой А. Гейма в соавторстве с учеными из Института неорганической химии СО РАН (Новосибирск). Путем воздействия на графен дифторида ксенона был синтезирован фторированный графен, или *фторографен* (Nair *et al.*, 2010).

По своим механическим свойствам новый материал оказался сопоставим с графеном. Кроме того, он устойчив к нагреву и к воздействию ряда жидкостей, а также имеет приемлемую ширину запрещенной зоны – около 3 эВ. Фторографен может рассматриваться как двумерный аналог другого полимерного соединения углерода с фтором – политетрафторэтилена ( $(CF_2)_n$ ), более известного под названием тефлон.

При фторировании графена на кремниевой подложке в реакцию вступает не только углерод, но и кремний, что приводит к загрязнению продукта. Поэтому кремниевую подложку, на которой традиционно получают слои графена, приходилось предварительно подвергать особым процедурам. Но существует и другой, более простой метод получения фторографенов – последовательное отделение слоев от кристаллического фторида графита. Подобный подход был недавно реализован при ультразвуковой обработке в сульфолане одного из фторидов графита стехиометрического состава  $(CF)_n$  (Zboril *et al.*, 2010).

Существует еще один фторид графита  $(C_2F)_n$ , в котором только половина атомов углерода связана с фтором. Синтезом и исследованием этого материала занимаются в ИНХ СО РАН уже более тридцати лет. Были предложены относительно безопасные и масштабируемые до производственного уровня методики получения фторида графита, в которых графит сначала интеркалировался бромом. Внедрение крупных молекул брома как бы «раздвинуло» графитовые слои, способствуя более легкому проникновению фторирующего агента в межслоевое пространство (Никонов, Горностаев, 1979; Юданов, Чернявский, 1987).

Получаемое таким образом соединение фторида графита всегда содержало некоторое количество брома и фторирующего агента в качестве «гостевых» молекул. Оказалось, что именно эти молекулы можно заместить другими органическими или металлоорганическими соединениями. Этот способ активно исследуется и даже находит применение.

Так, последовательно увеличивая размер «гостевой» молекулы, удалось увеличить расстояние между слоями полуфторида графита до 1,2 нм, что примерно

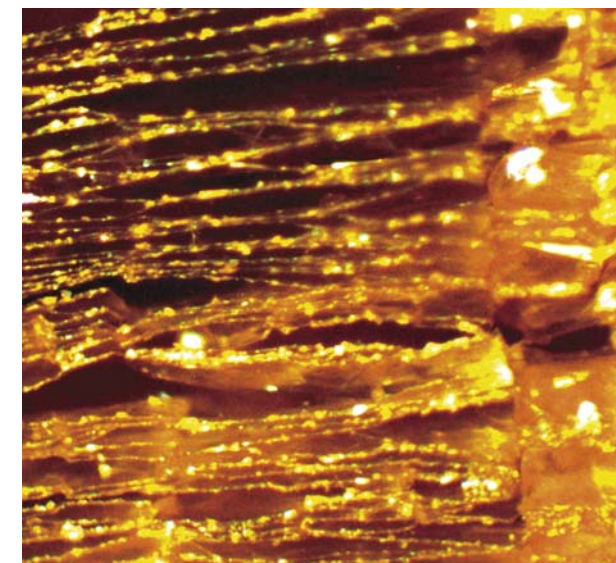


Фторографен – перспективный полупроводниковый материал – можно получить отделением тончайших слоев-чешуек (*слева*) от массива фторида графита, где слои материала «раздвинуты» различными «гостевыми» молекулами. *Справа* – фторид графита, интеркалированный ацетонитрилом, с хорошо выраженной слоистой структурой. *Оптическая микроскопия*

в 3,5 раза превосходит межслоевое расстояние в графите. В результате появилась возможность разделять слои механически или действием растворителя, получая в конечном итоге «стопку» полуфторированных графенов.

Не менее интересные свойства могут обнаружиться и у объемного полуфторида графита. Так, сегодня «горячей» темой является поиск магнетизма в углеродсодержащих материалах, а в некоторых образцах этого вещества при температурах ~5 К было обнаружено магнитное упорядочивание (Makarova *et al.*, 2011). По предварительным данным, условия перехода от парамагнитного к ферромагнитному поведению определяются размером углеродной цепочки, оставшейся непрофторированной.

Кроме того, в ИНХ были разработаны методы химического удаления фтора с поверхности слоя фто-



1 мм

рида графита, в результате чего на поверхности этого непроводящего материала формируется углеродный слой с проводимостью *p*-типа. Такой материал оказался эффективным сенсором на многие газы, в частности на аммиак (Okotrub *et al.*, 2009, 2010). Основное преимущество этого сенсора в том, что для его регенерации в исходное состояние требуется лишь недолгая обработка поверхности потоком воздуха.

Очевидно, химия углеродных структур, как и история, развивается по спирали, открывая новые возможности и перспективы старых, хорошо знакомых, и, казалось бы, уже основательно изученных материалов и методик. Или просто опять настало их время?

*Д. х. н. Л. Г. Булушева, д. ф. - м. н., профессор А. В. Окотруб (Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск)*

### Литература

Никонов Ю. И., Горностаев Л. Л. Исследование взаимодействия графита с жидким трифторидом брома // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1979. Вып. 9. С. 55–59.

Юданов Н. Ф., Чернявский Л. И. Модель строения интеркалированных соединений на основе фторида графита // *Журн. структурн. химии.* 1987. Т. 28. С. 86–95.

Nair R. R. *et al.* Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon // *Small.* 2010. Vol. 6. P. 2877–2884.