

УДК 547.1.13+546.72+546.74

СИНТЕЗ ГЛОБУЛЯРНЫХ МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
С ГРАФЕНОВОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Р.О. Кочканян*, Т.Н. Праздникова, А.Д. Боровик

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Изучено взаимодействия кластеров меди со слоистым соединением графит- FeCl_3 . Проведён рентгеновский микроанализ медь-углеродных наноструктур. Изучены ИК-спектры линейных полиенов типа $\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Y}$ ($n=2\div 6$). Установлено, что полосы колебания двойных связей смещаются в низкочастотную область при увеличении цепи сопряжения. Определено, что нанотрубки с графен-графеновым гибридным слоем обладают металлической проводимостью.

Ключевые слова: кластеры меди, наноструктура, ИК-спектр, полиен, нанотрубка, графен, графан, гибридный слой, металлическая проводимость.

Введение. До открытия фуллеренов структурные модели шарообразных графитовых частиц сводились к ансамблям плоских графитовых фрагментов, формирующих на поверхности наслаения, подобные чешуе. История и этапы развития исследований в области получения шарообразных углеродов хорошо освещены в замечательной монографии П. Харриса «Углеродные нанотрубы и родственные структуры» [1]. С открытием фуллерена сформировалась новая парадигма в области теоретических концепций организации шарообразного углерода в высокотемпературных процессах. В 1992 году Даниэль Угартэ при исследовании влияния электронного облучения на чистые образцы катодной сажи установил, что нанотрубы и наночастицы, входящие в состав сажи, превращались в практически совершенные сферы, состоящие вероятно из концентрических фуллеренов [2, 3]. В этой работе, впервые для описания таких фуллереноподобных структур, был использован термин «углеродные луковицы». Их идеальная слоистая структура оказалась неустойчивой и сохранялась только под воздействием электронного пучка. При его отсутствии «луковицы» превращались в сильно разупорядоченную структуру, хотя и сохраняли сферическую форму. В дальнейшем оказалось, что практически все формы углерода – алмаз, фуллереновая сажа и др. могут образовываться при облучении, как многослойные «углеродные луковицы», так и отдельные фуллереновые молекулы – C_{60} , C_{240} . По мнению Г. Крото, луковичная структура состоит из вложенных друг в друга концентрических «магических» фуллеренов [4], которые содержат n атомов углерода, где $n = 60 \cdot N^2$ (N – целое число). Таким образом, первые пять оболочек – это C_{60} , C_{240} , C_{540} , C_{960} и C_{1500} . По мнению П. Харриса, возможная проблема этой модели состоит в том, что, согласно теоретическим представлениям, большие фуллерены, начиная с C_{240} и выше, должны иметь форму многогранника, а не шарообразную.

Обобщая сказанное, можно сделать вывод, что образование сферических форм углерода является результатом высокоэнергетических воздействий на графитовые кристаллиты, ведущие к формированию на плоских графеновых слоях топологических дефектов в виде четырех-, пяти-, семи- или восьмиугольников, обеспечивающих искривление графеновых плоскостей. Известно, что замкнутые каркасные структуры, образуются, если количество топологических дефектов соответствует числу, определяемому теоремой Эйлера для полиэдров [5].

В 1930 г. в теоретической работе Л. Полинг указал на то, что если две поверхности составного слоя в слоистом минерале неэквивалентны, то структурная неэквивалентность между соседними слоями может приводить к напряжению и, следовательно, к изгибанию слоя [6]. В дальнейшем эта идея подтвердилась при изучении минералов серпентиновой группы, относимых к асбесту и, в частности, в структуре хризотила.

В последние годы появились многочисленные публикации о возможности отслоения графенов от графитового кристаллита [7, 8]. Как следует из литературного обзора информация об отслоении графенов от графитового кристаллита при взаимодействии его с металлическими кластерами отсутствует. В настоящей работе мы попытались восполнить этот пробел, так как исследования в этом направлении могут открыть перспективу получения металлических кластеров в графеновой оболочке – новых материалов интересных для исследований как в теоретическом, так и в различных прикладных направлениях.

Целью работы является изучение структуры и характера её изменения для медь-углеродных наночастиц при повышении температуры, изучение свойств медь-углеродных наноструктур, а также проведение энерго-дисперсионного и рентгено-фазового анализа медь-графеновых кластеров [10].

Энерго-дисперсионный анализ. В металлоуглеродных соединениях, которые получают методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии установлено наличие глобулярных образо-

ваний субмикронного діапазона (12-370 нм) (рис. 1), являючихся агрегатами малих частиц діаметром ~ 6,5-7,0 нм з порожниною в центрі ($R \sim 5,9 \text{ \AA}$).

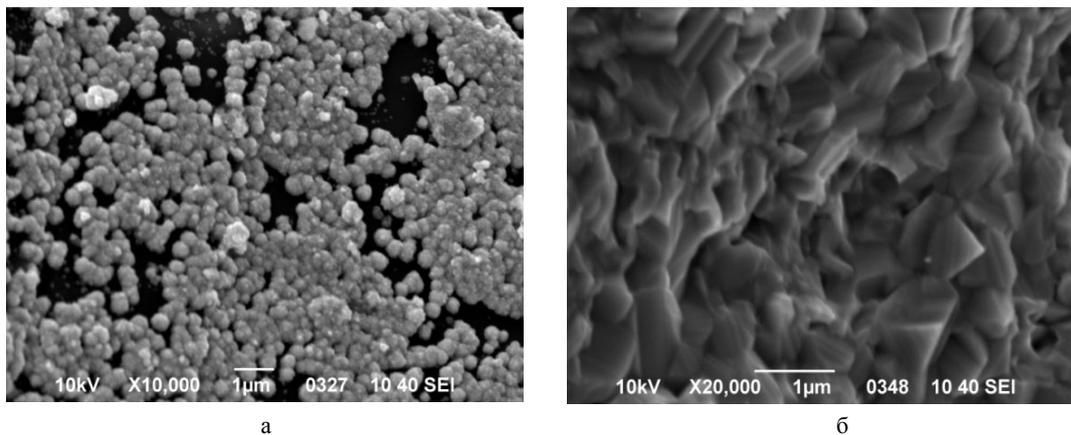


Рис. 1

При зміні порядку змішування розчинів солі і відновника відбувається утворення ігольчастої структури за рахунок збільшення в ній частки Cu_2O . Цей ефект, можливо, пов'язаний з зміною характеру координації оксиду міді порівняно з міддю, і утворенням лінійних дефектів в плоскості графену. На рис. 1, а показана мікрофотографія сферических кластерів графіт-мідь, а на рис. 1, б – характер зміни форми мідь-вуглецевих наночастиць при температурі 400 °С в середі аргону.

При взаємодії кластерів міді со слоистим з'єднанням графіт- FeCl_3 спостерігається відшарування частин графенових шарів, відновлення FeCl_3 . Кластери графену з міддю утворюють кубооктаедри, представлені на рис. 2.

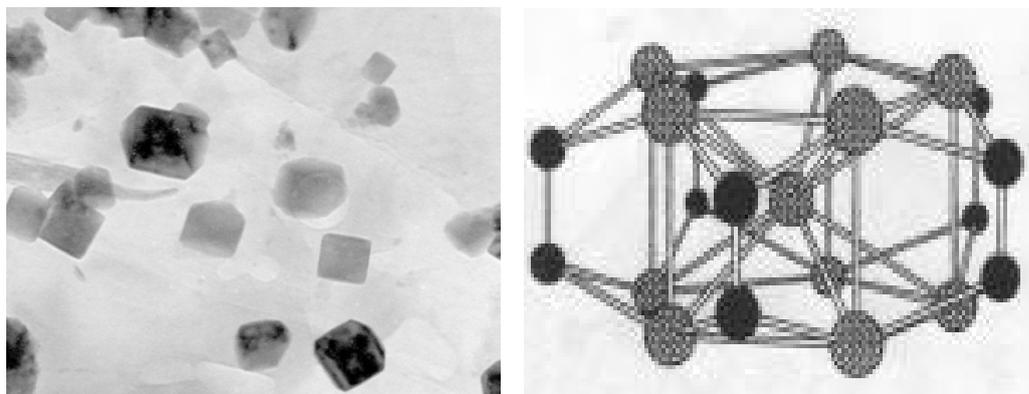


Рис.2

Соотношение геометрических размеров кубооктаэдров однотипно с кубооктаэдрами, полученными при координации меди с этиленом при высокой температуре. Интеркалированные в слои слоистой структуры графита атомы хлорида железа восстанавливаются и не принимают участия в образовании наночастиц. Они формируют целостную плоскость не претерпевающую изгиба, которая блокирует дальнейший отрыв графенов от кристаллита. Данные энерго-дисперсионного анализа продуктов взаимодействия с FeCl_3 приведены на рис. 3 и в табл. 1. На рис. 3 темный участок 1 имеет брутто-формулу $\text{C}_{17}\text{Cl}_4\text{Cu}_{1,8}\text{Fe}_{1,4}\text{O}$, а в участке 2 содержание атомов $\text{C}_{5,3}\text{Cl}_2\text{Cu}_7\text{Fe}_{4,3}\text{O}$. В первом случае соотношение атомов железа к атомам хлора составляет 3,25, а во втором – 21.

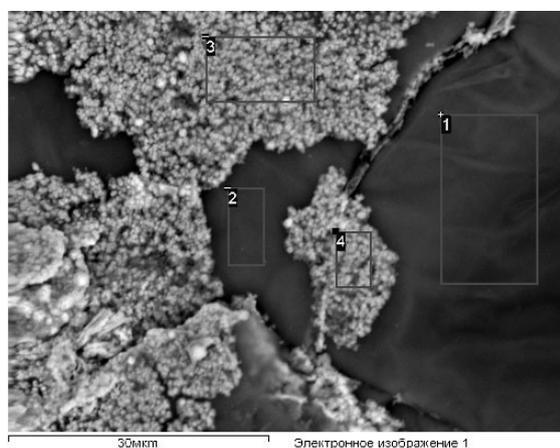


Рис. 3

Таблица 1
Данные энерго-дисперсионного анализа продуктов взаимодействия
ССГ с FeCl₃

Спектр	В стат.	C	O	Cl	Fe	Cu	Итого
1	Да	16.10	1.25	12.01	61.79	8.84	100.00
2	Да	2.10	0.54	2.44	80.17	14.75	100.00
3	Да	3.49	1.63	0.97	21.73	72.18	100.00
4	Да	1.72	0.51	1.09	18.76	77.91	100.00
Среднее		5.85	0.98	4.13	45.61	43.42	100.00

Рентгеновский микроанализ. Наблюдаемые медь-графеновые глобулярные агрегаты являются фрактальными кластерами, для которых масса и радиус частиц связаны выражением: $m(R) \sim (R^D)$, где D – фрактальная размерность объекта (для сплошного твердого тела $D=3$; для фрактальных кластеров $D = 1,7 - 2,5$) [9]. Согласно данным рентгеновского микроанализа среднее содержание меди в глобулах медленного графита составляет 89 %, углерода – 4 %, кислорода – 6 %. Аддитивная величина плотности медь-углеродных глобул составляет $\sim 7,54 \text{ г/см}^3$. Такой состав соответствует формированию на поверхности графена трех слоев ГЦК ячеек меди. Количество атомов углерода, которые накрывает элементарная ГЦК ячейка меди ($a = 3,61 \text{ \AA}$, $S = 13 \text{ \AA}^2$) соответствует пиреновому фрагменту, содержащему 16 атомов углерода, а с учетом координационного числа углерода в гексагональной углеродной сетке равного трем, оно составляет $5\frac{1}{2}$ атомов С на ячейку Cu. Мы допустили, что оболочку частицы составляют графеновый слой с расположенными на нем слоями меди. Такая структура соответствует элементарной ячейке равной $13,4 \text{ \AA}$, которая описывает все наблюдаемые рефлексы в рентгенограммах медь-углеродного материала. Это согласуется с расположением кластеров меди над графеновым слоем, как показано на рис. 4.

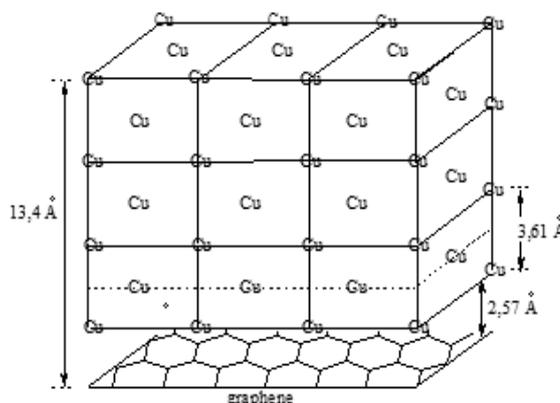


Рис. 4

Из соотношения атомов меди и углерода найдено, что на один графеновый слой приходится три ГЦК-слоя меди, что однозначно соответствует размеру ГЦК-решетки фазы графен-медь, составляющей $13,4 \text{ \AA}$. Исходя из этих данных и вычисленного размера радиуса кривизны графена ($19,3 \text{ \AA}$), рассчитанный диаметр глобул может составлять $\sim 6,5 \text{ нм}$, что хорошо совпадает с размерами частиц, наблюдаемых в просвечивающей электронной микроскопии ($6,5-6,9 \text{ нм}$). В табл. 2 представлены данные рентгено-фазового анализа ССГ графит-медь. В рентгенограмме медленного графита наблюдается как фаза графита, так и фаза графен-медь ($a = 13,4 \text{ \AA}$).

Таблица 2

Данные рентгено-фазового анализа ССГ графит-медь

$2\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	hkl	$d, \text{ \AA}$
12,26	7,21	111	7,74
18,50	4,80	220	4,73
23,88	3,72	222	3,86
24,88	3,58	321	3,58
26,57	3,36	400	3,35
36,46	2,46	432	2,48
38,13	2,36	440	2,36
44,38	2,12	620	2,12
45,00	2,01	622	2,02
49,00	1,86	640	1,86
50,38	1,80	642	1,79
54,63	1,62	644	1,62

Глобулярные образования (субъединицы) фактически представляют собой клубок, который можно «развернуть» деметаллизацией путем нагревания образца в расплаве гидроксида калия. Распад клубка идет в два этапа: на первом растворяется оксид меди (Cu_2O), на втором – происходит выделение металлической меди. Оксид меди в дальнейшем удаляется соляной кислотой, а медь – обработкой азотной кислотой. Промытый и высушенный деметаллизированный графит соответствует по результатам электронной и рентгеновской дифракции исходному графиту, т.е. в процессе формирования глобул при металлизации графита не происходит деформация графеновых плоскостей.

Таким образом, отслоение и изгиб графенового слоя обусловлен не топологическими дефектами, связанными с разрывом С-С-связи и образованием меньших или больших циклов, а определяется трансформацией части углеродных атомов из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Только в этом случае при деметаллизации восстанавливается плоская гексагональная структура графена, формирующая графитовый кристаллит.

Корреляция размеров наночастиц с геометрическими «магическими». Возникает вопрос: «Каким образом формируется радиальная структура клубка, с чередующимися слоями меди и углерода, когда каждый последующий слой с большим радиусом должен вовлекать различное количество графеновых плоскостей, имеющих небольшие линейные размеры?» Это противоречие устраняется при рассмотрении челночного механизма последовательной скрутки графеновых слоев в кристаллите при оса-

ждении на него кластеров меди. Скрутка первого слоя формирует клубок, при этом оголяется поверхность второго углеродного слоя. При его дальнейшем взаимодействии с кластерами меди происходит скрутка второго слоя за счет движения клубка в обратном направлении. Такие последовательные акты челночного движения клубка «вправо – влево» приводят к последовательному отторжению графенов от графитового кристаллита и формированию радиальной структуры. Однако челночный механизм формирования глобулярных структур не может объяснить наблюдаемой широкой дисперсии размеров частиц от 6,5 до 560 нм. Мы пришли к выводу, что наиболее приемлемым может быть механизм, связанный с отторжением графенов от графитового кристаллита при взаимодействии его с кластерами меди, скрутки медь-графеновых слоев в глобулярные структуры, которые в последующем могут агрегироваться в частицы различных размеров. Мы не исключали, что эта агрегация может иметь общее с агрегацией атомной. Такой процесс наблюдается при агрегации атомов металлов и при формировании лигандных кластеров металлов.

Известно [9], что многие кластеры металлов – это многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых лежит окруженный лигандами остов (ячейка из атомов металлов). Число атомов в остове должно быть больше двух, и они должны быть связаны между собой. Единичные изолированные кластеры и их свойства можно сравнить с отдельными атомами. Число атомов металлов, формирующих каркас может варьироваться от нескольких единиц до сотен и даже тысяч. Формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с концепцией плотной упаковки атомов металлов. Число атомов металла в плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника (кубооктаэдра, икосаэдра или антикубооктаэдра), вычисляются по формуле:

$$N = \frac{10n^3 + 15n^2 + 11n + 3}{3},$$

где n – число слоев вокруг центрального атома.

Таким образом, минимальное плотноупакованное ядро содержит 13 атомов: 1 – центральный и 12 атомов из первого слоя. В результате получается набор «магических» чисел с N = 13; 55; 147; 309; 561; 923 и т.д., соответствующих наиболее стабильным ядрам металлических кластеров. Например, известны однослойные кластеры Au₁₃L_n; Rh₁₃L_n с икосаэдрическим и кубооктаэдрическим ядрами, соответственно; 55-атомные (двухслойные) кластеры с кубооктаэдрическими ядрами – Au₅₅L_n; Rh₅₅L_n; Pt₅₅L_n; Ru₅₅L_n; 309-атомный четырехслойный кластер Pt₃₀₉L_n – кубооктаэдр; 561-атомный пятислойный кластер Pd₅₆₁L_n – с икосаэдрическим ядром; 1415-атомный семислойный кластер Pd₁₄₁₅L_n и т.д.

Линейная зависимость позволяет допустить, что частицы с диаметром 55 нм – это двухслойный кластер с кубооктаэдрическим ядром. Данные о лигандных кластерах металла и их форме приведены в табл. 3.

Такие частицы наблюдаются на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии.

Корреляция размеров наночастиц с геометрическими «магическими» числами атомов металлов представлена на рис. 5.

Известны «магические» числа – ядерные (для протонов, нуклонов), которые позволяют предсказать устойчивость тех или иных элементов; электронные, характеризующие электронную оболочку в атомах и геометрические «магические» числа – для кластеров металлов.

Энерго-дисперсионный анализ медь-графеновых кластеров.

Удивительным оказалось, что средний диаметр наименьших частиц, наблюдаемых в просвечивающей электронной микроскопии, равен 6,9 нм. В соответствии с корреляцией с лигандными кластерами металлов, приведенной на рис. 5, эта частица должна включать 13 глобулярных субчастиц, агрегация которых по принципу плотнейшей атомной упаковки формирует пространственную структуру икосаэдра.

Частица с диаметром 6,9 нм и радиусом 3,45 нм имеет объем 809741,8 Å³. Тринадцатая часть этого объема соответствует субчастице с объемом 62941 Å³, из которого вычислен диаметр, радиус субчастицы и определен ее объем равный 6294,093 Å³. Мы допустили, что такая субчастица формируется при свертывании плоскости графена, имеющей линейный размер 91,02 Å³, в нанотрубку. Но так как нанотрубка

Таблица 3

Данные о лигандных кластерах металла и их форме

Наблюдаемые размеры частиц, нм	Форма наночастиц	«Магические» числа	Количество атомов металла в ядре лигандного кластера
6,5	икосаэдр	13 (однослойный)	Au ₁₃ , Rh ₁₃
40	кубооктаэдр	55 (двуслойный)	Au ₅₅ , Rh ₅₅ , Pt ₅₅ , Ru ₅₅
78		147 (трехслойный)	
280	кубооктаэдр	309 (четырёхслойный)	Pt ₃₀₉
480	икосаэдр	561 (пятислойный)	Pd ₅₆₁

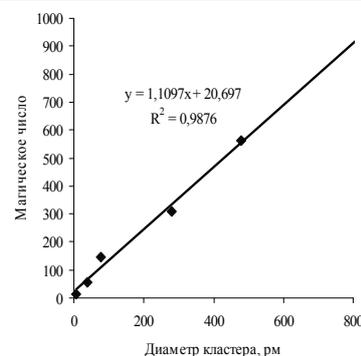


Рис. 5

не цельная, то линейный размер графена увеличен на сумму двух ван-дер-ваальсовских радиусов для атомов углерода ($3,42 + 91,02 = 94,44 \text{ \AA}$). Объем атома меди с учетом его радиуса ($1,1 \text{ \AA}$ для кристаллического состояния) равен $5,57 \text{ \AA}^3$. Количество атомов меди в полости нанотрубки равно 22856. Сторона графенового слоя вмещает 37 аннелированных бензольных колец с расстоянием между противоположно лежащими ребрами бензольных колец равным $2,46 \text{ \AA}$. Она включает 2886 атомов углерода. По рассчитанному числу атомов углерода и меди определено процентное содержание атомов меди, которое составляет 82,4 %. На рис. 6 и в табл. 4 показаны участки сканирования и их элементный состав. Как следует из приведенных данных рассчитанное среднее процентное содержание меди хорошо согласуется с наблюдаемыми значениями.

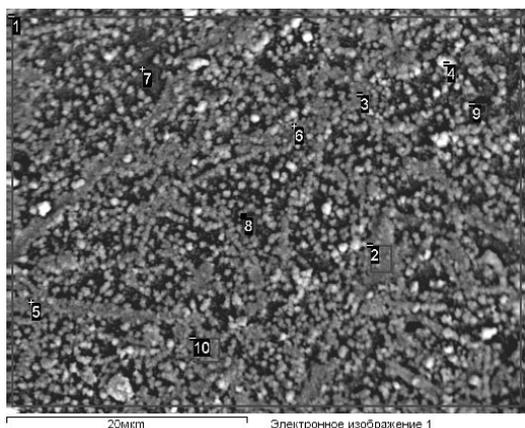


Рис. 6

Таблица 4
Энерго-дисперсионный анализ медь-графеновых кластеров

Спектр	В стат.	C	O	Cu	Итог
1	Да	7.98	4.43	87.59	100.00
2	Да	6.39	3.91	89.70	100.00
3	Да	6.54	3.95	89.51	100.00
4	Да	3.52	3.07	93.41	100.00
5	Да	6.49	4.08	89.43	100.00
6	Да	5.94	3.64	90.43	100.00
7	Да	9.12	5.08	85.80	100.00
8	Да	9.97	4.69	85.34	100.00
9	Да	43.66	5.20	51.14	100.00
10	Да	5.81	4.07	90.13	100.00
Среднее		10.54	4.21	85.25	100.00
Станд. откл.		11.78	0.65	12.21	

Медь-углеродные кластеры имеют оболочечную структуру, в которой графеновые слои находятся на периферии кластера, а межкластерные взаимодействия должны определяться слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, как и в графите. На структурную организацию таких кластеров существенное влияние могут оказывать энергетические воздействия. Так при ультразвуковой обработке в водно-спиртовых средах происходит частичное отторжение графеновых слоев, которые в просвечивающей электронной микроскопии выглядят как бесцветные пластинки, которые характерны и для одно- и двух-слойных графенов. В ИК-спектре (Фурье) графена, координированного с кластерами меди, представленном на рис. 7 наблюдаются колебания связи C-Cu при 543 и 469 см^{-1} , колебания полиеновых связей при 1631 см^{-1} и колебания sp^3 -углеродных атомов при 1385 , 1114 - 1011 см^{-1} . ИК-спектр графита не разрешенный – это сплошная линия с интенсивностью поглощения от $0,5$ до $0,2 \text{ см}^{-1}$.

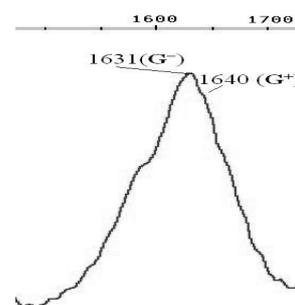
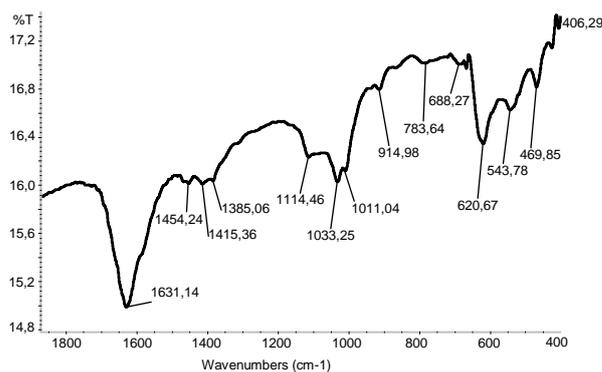


Рис. 7

При изучении ИК-спектров линейных полиенов типа $X(\text{CH}=\text{CH})_n Y$ ($n=2\div 6$) установлено, что полосы колебания двойных связей смещаются в низкочастотную область при увеличении цепи сопряжения. Сопряжение двух еновых связей приводит к появлению двух полос поглощения в области 1650 - 1600 см^{-1} . Расщепление объясняется механическим взаимодействием и изменением формы нормальных колебаний. У полиенов в этой области появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую, причем, с увеличением числа сопряженных связей полосы поглощения смещаются в сторону меньших частот. Интенсивность полос сильно увеличивается.

Спектры комбинационного рассеяния одностенных нанотрубок характеризуется тремя особенностями: наличием радиальной дышащей моды (RBM) при частотах $< 200 \text{ см}^{-1}$, соответствующей синхрон-

ним радіальним коливанням атомів вуглерода (A_{1g}); D-лінії в області $1300-1350\text{ см}^{-1}$, що належить до структурних дефектів і розупорядоченню. Високочастотна G-полоса між 1500 см^{-1} і 1600 см^{-1} пов'язана з коливаннями зв'язу C-C (коливання E_{2g} графена), яка характеризується двома найбільш інтенсивними модами. G^- -мода при низьких частотах ($\sim 1540-1575\text{ см}^{-1}$), пов'язана з тангенціальними коливаннями (по касательній вздовж периметра нанотрубки) атомів вуглерода в молекулі ОСНТ, а G^+ -мода при високих частотах ($\sim 1590\text{ см}^{-1}$), пов'язана з продольними (вздовж осі ОСНТ) коливаннями. Слід відзначити, що положення G^+ -моди не залежить від діаметра нанотрубки, в той час як частота G^- -лінії сильно змінюється в залежності від діаметра ОСНТ і описується емпіричними співвідношеннями для напівпровідникових і металічних нанотрубок, відповідно.

$$\omega_G^+ - \omega_G^- = 47,7 \cdot d^{-2}, \quad \omega_G^+ - \omega_G^- = 79,5 \cdot d^{-2},$$

де $\omega_G^+ - \omega_G^-$ – різниця частот коливань мод; d – діаметр нанотрубки

Згідно даним рамановської спектроскопії, в спектрах нанокміпозитів спостерігається загальна тенденція зсуву RBM-полос в високочастотну область порівняно з незаповненими ОСНТ, при цьому її величина залежить як від енергії збуджуємого лазера, так і від хімічної природи введеного в нанотрубки зв'язування. В разі отриманих нами мідь-вуглеродних зв'язувань, в яких графеновий шар закручено навколо кластерів міді створюється структурна ситуація близька до заповнених одностінними нанотрубками. Причому інтеркалірована мідь, утворює координаційні комплекси виступає донором електронів на графеновий шар, що призводить до зміщення частоти коливань в високочастотну область. При аналізі частоти коливань в області $1650-1600\text{ см}^{-1}$ можна виділити дві полоси з коливаннями при 1631 см^{-1} (G^- -мода) і коливання в вигляді плеча при 1640 см^{-1} (G^+ -мода). Розрахований діаметр нанотрубки графена дорівнює $2,97\text{ нм}$, що близько до величини діаметра субчастини, обчисленому на основі даних просвічуючої електронної мікроскопії – $2,88\text{ нм}$. Таким чином розрахунки показують, що нанотрубки з графен-графеновим гібридним шаром повинні мати металічну провідність, а не напівпровідникову. Навіть в разі, якщо прийняти, що G^- -мода відповідає коливанням при 1600 см^{-1} , а G^+ -мода – 1631 см^{-1} , то отримане значення діаметра нанотрубки більш близько до металічної провідності.

Таким чином розрахунки показують, що нанотрубки з графен-графеновим гібридним шаром повинні мати металічну провідність, а не напівпровідникову. Навіть в разі, якщо прийняти, що G^- -мода відповідає коливанням при 1600 см^{-1} , а G^+ -мода – 1631 см^{-1} , то отримане значення діаметра нанотрубки більш близько до металічної провідності.

Висновок. На основі викладеного можна зробити висновок, що при координації графена з кластерами міді і в разі утворення металлоуглеродного координаційного комплексу можна було очікувати зменшення його електропровідних властивостей порівняно з графітом і утворення глобулярних наноструктур. Кластери металів отримані відновленням основного карбонату міді. ССГ I і II ступені отримані за розробленим нами раніше методом – високочастотною обробкою суміші компонентів в вакуумі [8]. Графіт і ССГ попередньо були сенсибілізовані і активовані солями олова і срібла, відповідно. Відновлення солі міді проводилося формальдегідом в водному розчині при температурі $30 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ в присутності органічних добавок як лігандів, стабілізуючих кластери металів. Встановлено, що в умовах контролюємого утворення і осадження кластерів міді на графітові кристаліти утворюються глобулярні наноструктури, а при осадженні кластерів міді і її оксидів – ігольчасті наноструктури. Їх склад і будова підтверджені даними елементного, рентгенофазового, рентгеновського енергодисперсійного методу аналізу, скануючої і просвічуючої електронної мікроскопії.

РЕЗЮМЕ

Вивчено взаємодію кластерів міді із шаруватим зв'язуванням графіт-FeCl₃. Проведено рентгеновський мікроаналіз мідь-вуглецевих наноструктур. Вивчено ІЧ-спектри лінійних полієнів типу $X(\text{CH}=\text{CH})_n Y$ ($n=2-6$). Встановлено, що смуги коливання подвійних зв'язків зміщуються в низькочастотну область при збільшенні ланцюга зв'язування. Визначено, що нанотрубки з графен-графеновим гібридним шаром володіють металічною провідністю.

Ключові слова: кластери міді, наноструктура, ІЧ-спектр, полієн, нанотрубка, графен, графан, гібридний шар, металічна провідність.

SUMMARY

Studied the interaction of copper clusters with a layered compound of graphite-FeCl₃. X-Ray microanalysis of copper-carbon nanostructures. The IR spectra of linear polyenes such as $X(\text{CH}=\text{CH})_n Y$ ($n=2-6$). Found that the vibration band of the double bonds are shifted to lower frequencies with increasing chain pairing. It was determined that the nanotubes with graphene-layer hybrid graphyne have metallic conductivity.

Keywords: copper clusters, nanostructure, IR, polyene, a nanotube, graphene, graphane, the hybrid layer, the metallic conductivity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
2. Ugarte D. How to fill or empty a graphitic onion / D. Ugarte // Chemical and physical literature. – 1993. – Vol. 209, No 2. – P. 99–193.
3. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation / D. Ugarte // Nature. – 1992. – Vol. 359, No 1. – P. 707–709.
4. Kroto H. W. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles / H.W. Kroto, W. McKay // Nature. – 1988. – Vol. 331, No 1. – P. 328–331.
5. Direct evidence for atomic defects in graphene layers / A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter et al. // Nature. – 2004. – Vol. 430, No 1. – P. 870–873.
6. Pauling L. The structure of the chlorites / L. Pauling // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. – 1930. – Vol. 16, No 2. – P. 578–582.
7. Алемасова А.С. Электротермическое атомно-абсорбционное определение токсичных (Pb, Cd) и драгоценных (Au) элементов с использованием техники. Дозирование суспензий и палладий углеродных модификаторов / А.С. Алемасова, П.В. Белицкий, Н.В. Алемасова // Вісн. Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2012. – № 1. – С. 170–173.
8. Смирнов Б.М. Фрактальный клубок – новое состояние вещества / Б.М. Смирнов // Усп. физ. наук. – 1991. – Т. 161, № 8. – С. 141–151.
9. Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И.П. Суздаев, П.И. Суздаев // Усп. хим. – 2006. – Т. 70, № 3. – С. 203–240.
10. Пат. 75011 Україна, МПК (2012.01) C01B 31/02, B82B 3/00. Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок / О.М. Зарітовський, Р.О. Кочканян, М.М. Нечитайлов, Я.В. Демко, А.Ф. Попов (UA); заявник Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ (UA). – № u201201147; заявл. 06.02.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22. – 5 с.

Поступила в редакцію 19.06.2013 г.