

Моделирование функционализации графена

Жойдик Ефим Евгеньевич

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Прудников П. В.

Омск – 18 февраля 2026

Введение

Графен – это двумерная структура, в которой атомы углерода находятся в sp^2 гибридизации, образуя гексагональную кристаллическую решётку (шестиугольники). Такая структура возникает вследствие особенности связей атомов углерода (рис. 1). Графен имеет 4 валентные орбитали: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Первые три орбитали образуют σ -связи, лежащие в плоскости графена, образуют гексагональную решётку. Орбиталь же $2p_z$ направлена перпендикулярно графеновой плоскости и участвует в образовании π -связей. Существуют связывающие (π -, σ -) и разрыхляющие (π^* -, σ^* -) связи. Прочные σ -связи отвечают низким значениям энергии, а σ^* -связи соответствуют высоким энергиям, ослабляя связь между атомами.

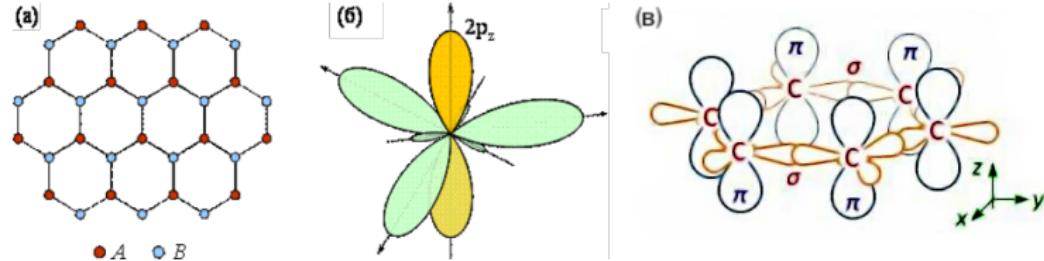


Рис. 1. Кристаллическая решётка (а), орбитали атома углерода (б) и (в) π -связи и σ -связи в графене.

Введение

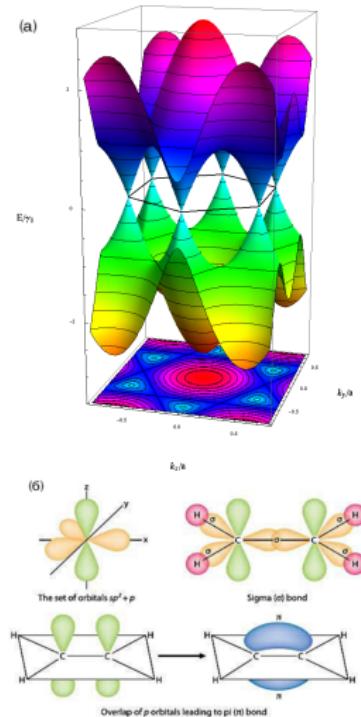


Рис. 2. (а) Зонная структура графена (©Paul Wenk), (б) перекрытие соседних π -орбиталей.

Графен обладает особой зонной структурой. π - и π^* -орбитали отдельных атомов перекрываются с соседними орбиталами, образуя валентную зону (π -зона) и зону проводимости (π^* -зона) в форме конуса, называемого конусом Дирака. Чистый графен не имеет запрещённой зоны, а валентная зона и зона проводимости соприкасаются в K -точке, именуемой точкой Дирака. Вблизи этой точки энергия электронов линейно зависит от импульса, и электроны ведут себя как безмассовые релятивистские фермионы.

Объекты исследования

В данном обзоре будут рассмотрены работы по моделированию оксида графена на основе нескольких функциональных групп: эпоксидные ($-O-$), гидроксильные ($-OH$), карбонильные ($=O$), карбоксильные ($-COOH$). Так же в некоторых работах исследовалось влияние дефектов на решётке графена и легирование примесными атомами.

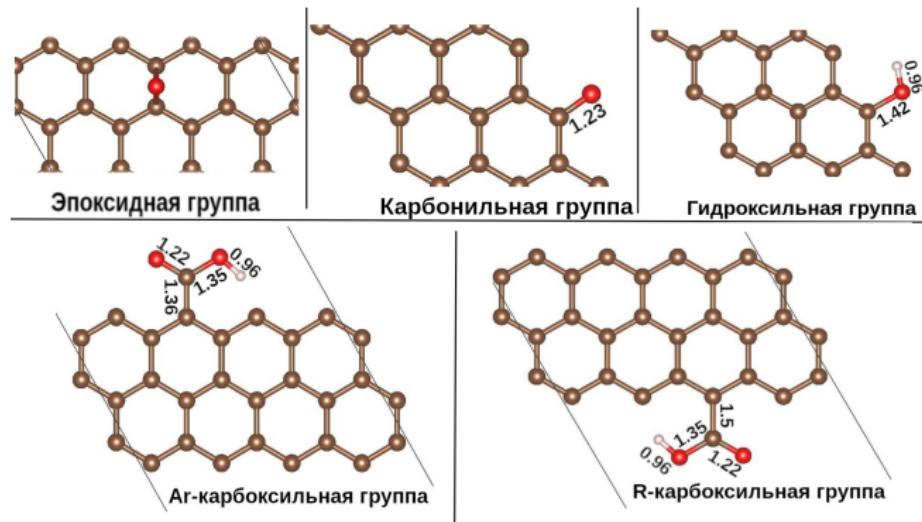


Рис. 3. Рассматриваемые функциональные О-группы на графене.

Искажение поверхности графена

В работе¹ были изучены влияние эпоксидных ($-O-$) и гидроксильных ($-OH$) групп на поверхность оксида графена (GO). Искажение поверхности GO изучалось с помощью изображений ACM и 3D-моделирования. Кроме того, влияние кислородсодержащих функциональных групп на поведение поверхности листов GO изучалось с использованием шарико-стержневой модели и каркасного моделирования.

¹A. Allahbakhsh, F. Sharif, S. Mazinani. Nano **8** 1350045 (2013).

Искажение поверхности графена

На 3D-изображениях ACM листов GO наблюдалась высокая степень флюктуации поверхности. Это поведение было связано с явной вогнутостью листов GO, которая была связана с увеличением кислородсодержащих функциональных групп на другой стороне.

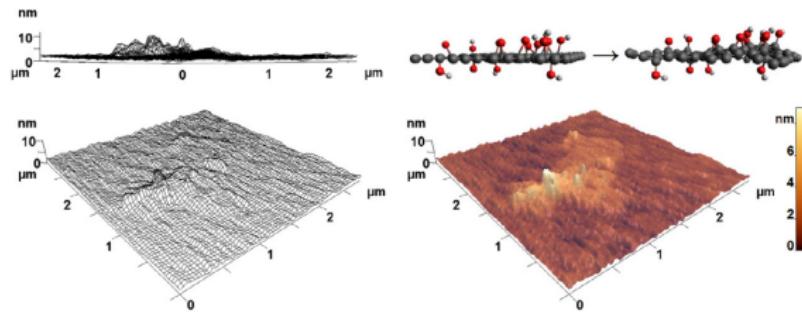


Рис. 4. Трехмерные изображения листов GO, полученные с помощью каркасной модели (а), а также соответствующие трехмерные изображения GO, полученные с помощью ACM (б)².

²A. Allahbakhsh, F. Sharif, S. Mazinani. Nano **8** 1350045 (2013).

Сравнение функционализации на краю и плоскости GO

Авторы работы³ изучили влияние пяти функциональных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{COC}-$, $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{OCH}_3$) на оптические и электрические свойства графеновых квантовых точек (GQDs) листа графена C132, используя метод TD-DFT. Ширины запрещённой зоны чистого графена и графена с краями, функционализированными группами $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{COC}-$, составляют 2.34, 2.32, 2.31, 2.30, 2.27 и 2.15 эВ соответственно, тогда как ширины запрещённой зоны для графена с функционализацией указанными группами поверхности, составляют 0.36, 0.32, 0.37, 0.39 и 1.86 эВ соответственно.

Функционализация на краю имеет меньшее влияние на оптические свойства и ширину запрещённой зоны по сравнению с поверхностной функционализацией.

³J. Feng, H. Dong, L. Yu, L. Dong. J. Mater. Chem. C 5 5984 (2017).

Сравнение функционализации на краю и плоскости GO

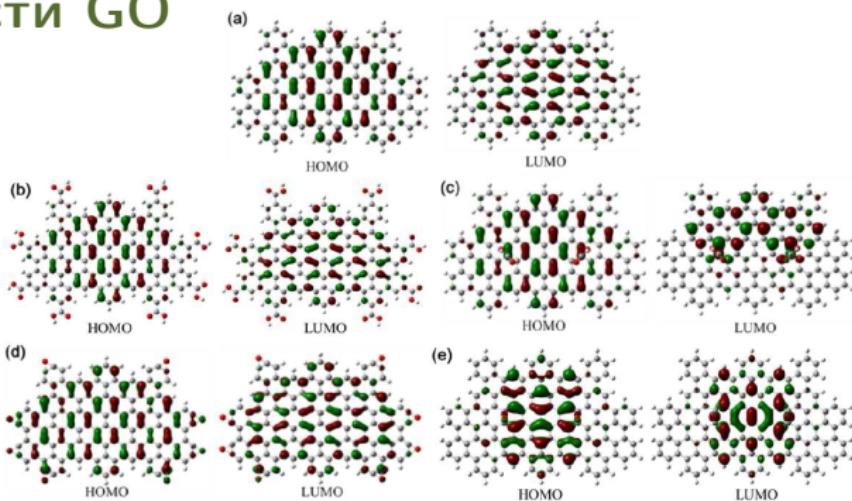


Рис. 5. Изоповерхности HOMO (высшая занятая орбиталь валентной зоны) и LUMO (низшая свободная орбиталь зоны проводимости) в квантовых точках графена с различными кислородсодержащими группами в основном состоянии. Положительные и отрицательные орбитальные доли отображены красным и зеленым цветами соответственно. (а) исходная квантовая точка графена, (б) C132-COOH8-EF, (в) C132-COOH2-SF, (г) C132-COC8-EF и (е) C132-COC2-SF ⁴.

⁴J. Feng, H. Dong, L. Yu, L. Dong. J. Mater. Chem. C 5 5984 (2017).

Сравнение функционализации на краю и плоскости GO

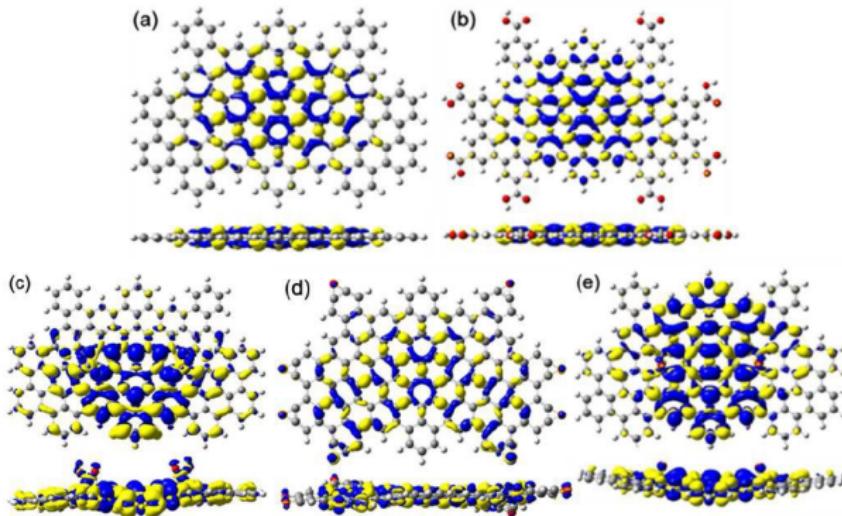


Рис. 6. Электронная разностная плотность между доминирующим возбужденным состоянием и основным состоянием для GQDs. Внизу показаны боковые виды. (а) исходная квантовая точка графена, (б) C132-COOH8-EF, (в) C132-COOH2-SF, (г) C132-COC8-EF и (е) C132-COC2-SF.

Синяя область – основное состояние, жёлтая – возбуждённое⁵.

⁵J. Feng, H. Dong, L. Yu, L. Dong. J. Mater. Chem. C 5 5984 (2017).

Свойства графена с функционализацией одновременно гидроксильными и эпоксидными группами

В работе⁶ разработан расширенный статистический подход на основе кластерного разложения (обобщённое квазихимическое приближение, GQCA) для моделирования совместной адсорбции гидроксильных ($-\text{OH}$) и эпоксидных ($-\text{O}-$) групп на графене. При полном окислении и примерно равном соотношении $-\text{OH}$ и $-\text{O}-$ групп наблюдается сильное увеличение ширины запрещённой зоны ($\sim 4.4 \div 4.7$ эВ) для энергетически выгодных упорядоченных конфигураций.

Предельные значения ширины запрещённой зоны: 0 эВ (чистый графен), 2.25 эВ (только $-\text{OH}$), 4.00 эВ (только $-\text{O}-$).

Совместная адсорбция двух типов групп открывает больше возможностей для регулирования ширины запрещённой зоны, чем использование только одной группы.

⁶I. Guilhon et al. J. Phys. Chem. C **121**, 27603 (2017).

Свойства графена, покрытого одновременно гидроксильными и эпоксидными группами

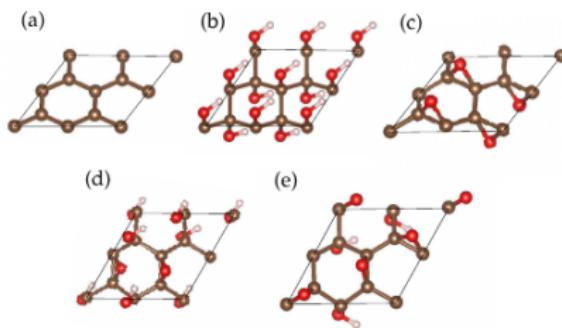


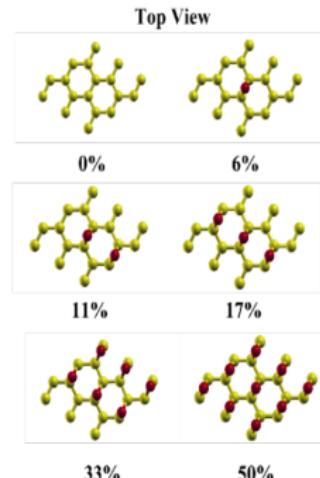
Рис. 7. Важные конфигурации кластеров, представляющие (а) чистый графен, (б) функционализация только $-\text{OH}$, (с) функционализация только $-\text{O}-$, (д), (е) функционализация $-\text{OH}$ и $-\text{O}-$ одновременно в разных концентрациях.

Обнаружено 8 стабильных выгодных состояний системы, где содержатся обе кислородные группы одновременно. Наиболее стабильные составы: $(4 -\text{OH} + 2 -\text{O}-)$ на 8 атомов углерода и $(2 -\text{OH} + 3 -\text{O}-)$ на 8 атомов углерода. Постоянная решётки плавно изменяется между предельными значениями и подчиняется закону Вегарда: 2.47 \AA (графен), 2.63 \AA (только $-\text{OH}$) и 2.57 \AA (только $-\text{O}-$)^a.

^aI. Guilhon et al. J. Phys. Chem. C 121 27603 (2017).

Влияние количества кислородных групп на свойства графена

В работе⁷ показано, что контролируя степень окисления (концентрацию кислорода) в процессе функционализации, можно целенаправленно настраивать ширину запрещенной зоны графена, превращая его из полуметалла в полупроводник, что критически важно для применения в электронике.



O/C(%)	0%	6%	11%	17%	33%	50%
$E_g(eV)$	0	0.1	0.19	0.23	0.73	2.48

Рис. 8. Вид структуры и зависимость ширины запрещённой зоны от содержания кислорода в графене⁷.

⁷Muh. Yusrul Hanna et al. J. Phys.: Conf. Ser. **1011** 012071 (2018).

Влияние количества кислородных групп на свойства графена

Таблица 1. Расстояния между соседними атомами С (d_{c-c}) и между атомами С и О (d_{c-o}) после релаксации, энергия адсорбции (E_{ads}) и полная энергия системы (E_{tot}).

O/C(%)	0%	6%	11%	17%	33%	50%
d_{c-c} (Å)	1.42	1.42	1.39	1.37	1.35	1.41
d_{c-o} (Å)	-	1.42	1.45	1.45	1.48	1.44
E_{ads} (eV/O)	-	-2.19	-2.02	-1.94	-2.36	-1.90
E_{tot} (eV)	-286154.91	-330182.93	-374156.53	-418157.34	-550377.45	-682053.34

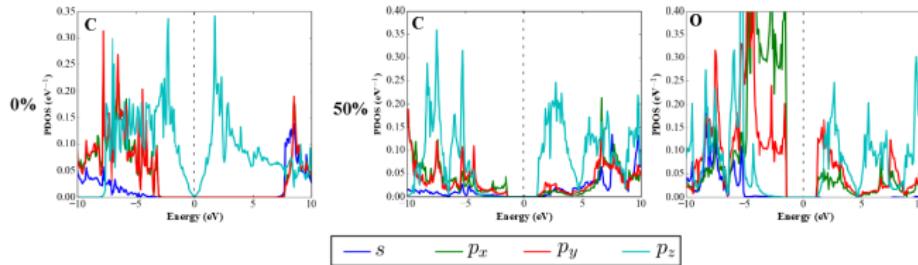


Рис. 9. Плотность состояний (PDOS) для атомов С и О при концентрации О 0% и 50%. Сильная гибридизация между О- p_y и С- p_z орбиталами ответственна за увеличение ширины запрещенной зоны⁸.

⁸Muh. Yusrul Hanna et al. J. Phys.: Conf. Ser. **1011** 012071 (2018).

Экспериментальные исследования

Эксперименты показывают, как метод синтеза влияет на свойства GO. Показано⁹, что важно сохранить целостность углеродной решётки при окислении и последующих реакциях. Это позволяет использовать графен в области электроники, сенсорики и катализа.

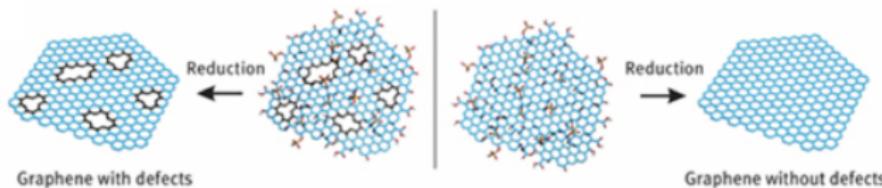


Рис. 10. Слева: Иллюстрация химической структуры GO со структурными дефектами в процентном масштабе. Функциональные группы в местах дефектов опущены для ясности. Справа: охоГ1 с неповрежденным углеродным каркасом, может быть химически восстановлен до неповрежденного графена.

⁹S. Eigler, A. Hirsch, Phys. Sciences Rev. 2 20160106 (2017).

Экспериментальные исследования

Функциональные группы в GO имеют противоположное влияние на разные свойства¹⁰. Для электрических и диэлектрических свойств удаление функ. групп резко улучшает проводимость и диэлектрические параметры. Для газового сенсоринга при комнатной температуре их наличие обеспечивает высокую чувствительность за счет взаимодействия с молекулами газа на большей площади поверхности.

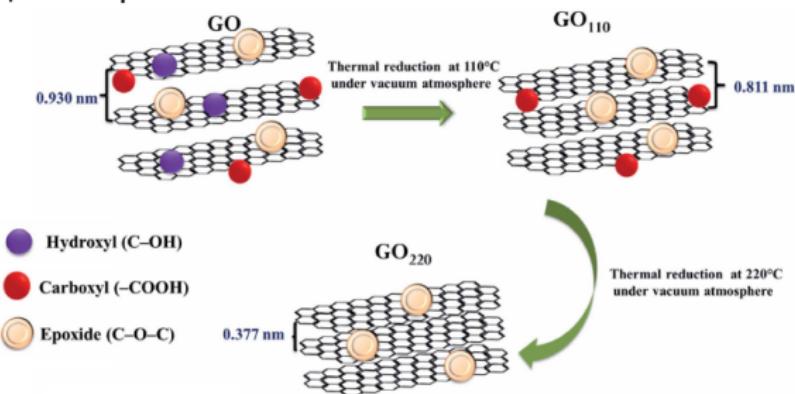


Рис. 11. Схема разложения кислородсодержащих функциональных групп на GO.

¹⁰T. Kavinkumar, D. Sastikumarb, S. Manivannan. RSC Adv. **5** 10816 (2015).

Экспериментальные исследования

В работе¹¹ показано, как количество окислителя влияет на содержание различных кислородных групп в GO.

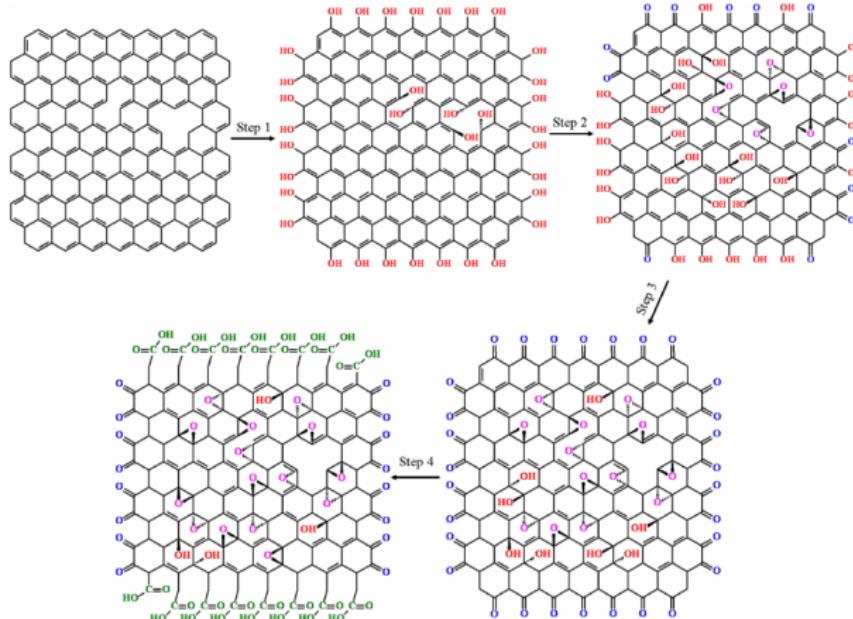
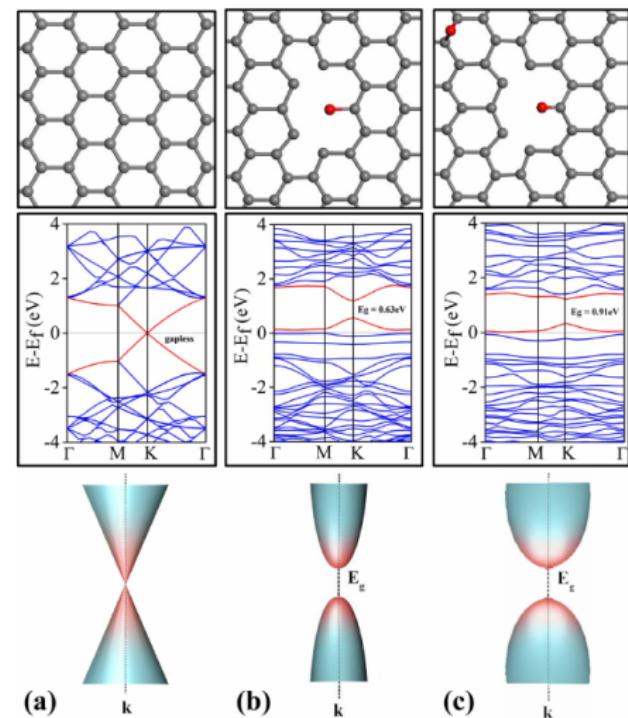


Рис. 12. Схема образования кислородсодержащих групп на GO.

¹¹Z. Liu et al. Ind. Eng. Chem. Res. 53 253 (2013).

Влияние кислородсодержащих функциональных групп на зонную структуру

Рис. 13. Модель, рассчитанная зонная структура и схематическая визуализация энергетических зон вблизи К-точки для (a) чистого графена, (b) C=O на плоскости графена с дефектом в виде трёх вакансий (RGO-1) и (c) C=O на плоскости графена с дефектом в виде трёх вакансий и адсорбированной эпоксидной группой на поверхности (RGO-2)^a.



^aR. Roy et al. Chem. Phys. Let. **677** 80 (2017).

Агрегация –O– и –OH групп

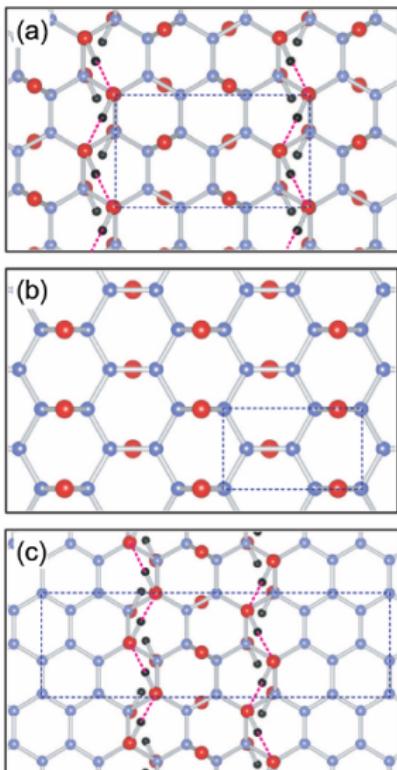


Рис. 14. Вид структуры с агрегацией –O– и –OH групп.

Расчеты^{a, b} показали, что окисление графена приводит к образованию энергетически выгодной структуры полос из чистых и окисленных областей. Ширина запрещенной зоны в таком материале напрямую зависит от ширины чистых графеновых полос, что позволяет создавать и регулировать щель, изменяя степень и характер окисления.

-
- ^aJ.-A. Yan, L. Xian, M. Y. Chou. Phys. Rev. Lett. **103** 086802 (2009).
^bJ.-A. Yan, M. Y. Chou. Phys. Rev. B. **82** 125403 (2010).

Влияние дефектов на распределение кислородсодержащих функциональных групп

Исследование показывает совместное влияние углеродных дефектов и кислородсодержащих функциональных групп (КФГ) в графене на его электрохимические свойства в качестве анода для натрий-ионных аккумуляторов (NIB). Было показано, что типы дефектов определяют распределение КФГ и влияют на накопительную способность по отношению к ионам натрия (Na^+). Введение дефектов, созданных металлическим травлением, увеличило содержание групп с двойной связью ($\text{C}=\text{O}$) и уменьшило количество групп с одинарной связью ($\text{C}-\text{OH}$, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$).

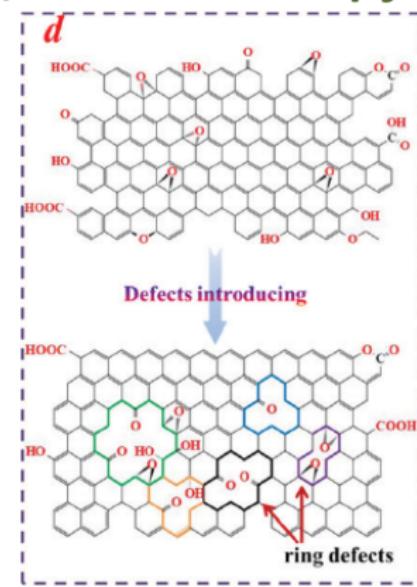


Рис. 15. Образование дефектов при травлении металлами (Fe , Ni , Co)^a.

^aJ. Ye at al. Chem. Commun. **56** 1089 (2020).

Влияние дефектов на распределение кислородсодержащих функциональных групп

Таким образом, контролированное введение дефектов ведёт к росту C=O групп, эффективных для хранения Na^+ , улучшая ёмкость NIB и кинетику анода, сокращая путь диффузии Na^+ .

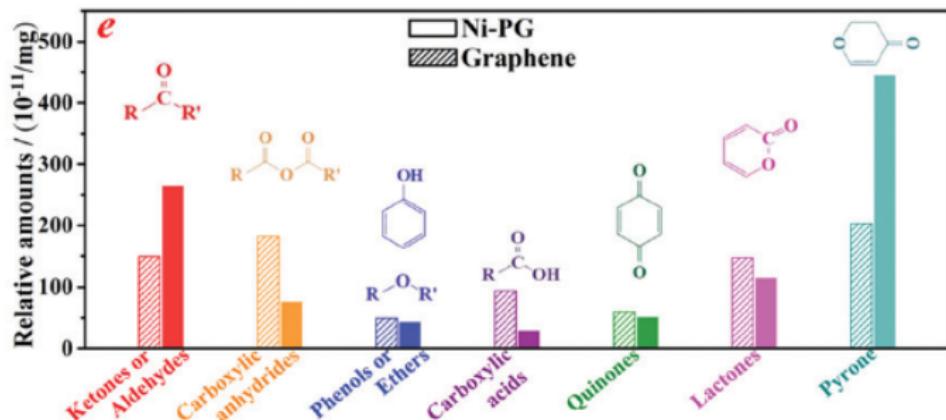


Рис. 16. Количество кислородсодержащих функциональных групп в чистом графене и графене с введёнными дефектами¹².

¹²J. Ye et al. Chem. Commun. **56** 1089 (2020).

Спасибо за внимание!