

ЭПР графеновых структур, образующихся под действием ультразвукового поля на графит в органических реагентах

Ю.А. Рябкин^{1,2}, Б.А. Байтимбетова^{2*}, И.А. Лебедев¹, А.С. Серикканов¹, Е.А. Дмитриева¹

¹Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

²Сатбаев Университет, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
30 сентября 2018

Принято на печать:
12 октября 2018

Доступно онлайн:
6 ноября 2018

УДК 539.216; 539.2;
538.91-405

АННОТАЦИЯ

В данной работе предлагается для получения графена использовать воздействие ультразвукового поля на органические реагенты и чистый графит. В качестве органических реагентов использовались толуол, бензол, керосин и перекись водорода. В статье приводятся экспериментальные результаты изучения графенов в рассматриваемых системах. Графеновые структуры образуются при химическом взаимодействии этих органических растворителей с графитом. Это ведет к разрушению слабых углеродных связей между графитовыми плоскостями. Отметим, что ультразвуковое поле способствует более эффективному разрушению Ван-дер-Ваальсовских связей между графитовыми плоскостями. Применение перечисленных органических растворителей в отличие от других методов, использующих кислоты и растворы щелочей, обеспечивает более эффективный путь получения графеновых структур. В статье приведены результаты исследования графеновых структур методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и дано их обсуждение.

Ключевые слова: графен, ароматические углеводороды, ультразвуковое поле, ЭПР спектроскопия и парамагнитные центры.

1. Введение

Графен является перспективным материалом для нанотехнологий, способным в ряде случаев заменить углеродные нанотрубки, составляя таким образом конкуренцию кремнию [1-2]. Как механические, так и электрические свойства графеновых комплексов существенно зависят от особенностей их структуры на наноуровне, которые, в свою очередь, в значительной степени определяются способом получения этого материала.

Известно, что электронный парамагнитный резонанс является широко используемым методом для исследования углеродных наноструктур [3-6]. В работе [5] при изучении спектров ЭПР порошка углеродных наноструктур при комнатной температуре были наблюдаемы два сигнала ЭПР – широкий (0.45 мТ) и узкий (0.25 мТ). Широкий сигнал был отнесен к графитоподобным структурам, узкий – к графеноподобным.

В работе [5] показано, что оксид графита дает сигнал ЭПР с g-фактором, равным 2.0028, и концентрацией парамагнитных центров (ПМЦ) около 10^{16} спин/г. В работе [6] говорится об измерении ЭПР графена, полученного механической обработкой, в температурном интервале 4÷300 К.

В отличие от [5] g-фактор в области температур 70–300 К постоянен и равен $g = 2.004$. Метод ЭПР является мощным инструментом исследования углеродных нанотрубок. Ценность этого метода состоит в том, что он позволяет обнаруживать неспаренные электроны даже при очень низкой их концентрации в образцах, не разрушая и не видоизменяя их, и при этом характеризовать их энергетические состояния или локализацию [7]. Однако, экспериментальное наблюдение, запись сигнала ЭПР в различных нанотрубках и правильная его интерпретация является делом весьма сложным и требует тщательного учета многих факторов, касающихся как подготовки образцов для измерений, так и методики проведения самих измерений. К этому следует добавить, что в случае наличия в образце даже небольшого количества ферромагнитных примесей, что бывает довольно часто, на относительно слабый ЭПР-сигнал от нанотрубок может накладываться интенсивный сигнал ферромагнитного резонанса, который обусловлен указанными примесями. По этим причинам результаты ЭПР-исследований УНТ, полученные в одной лаборатории, иногда не воспроизводятся или слабо коррелируют с результатами, полученными в другой лаборатории [8].

*Ответственные авторы
E-mail: baitim@physics.kz (Б.А. Байтимбетова)

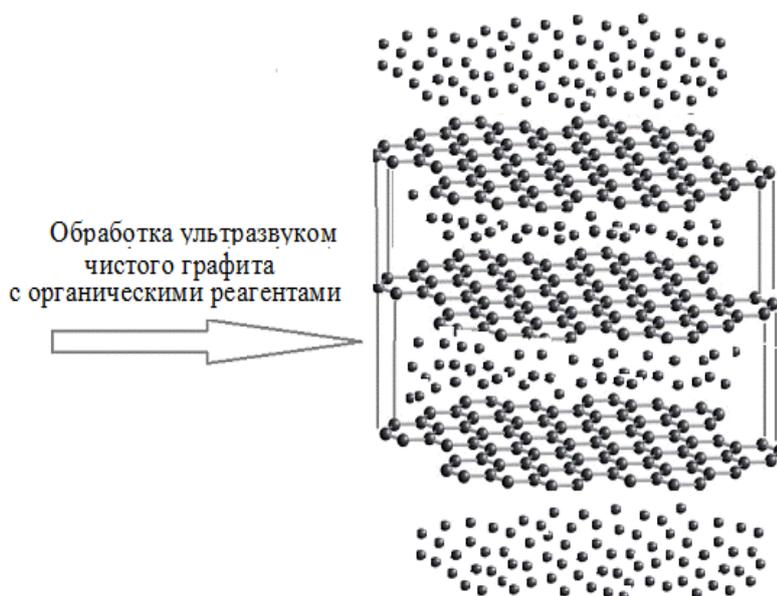


Рис. 1. Схема механизма расслоения графитовых плоскостей при воздействии ультразвуковым полем в органических растворителях.

Целью настоящей работы являются исследование парамагнитных свойств графеновых структур методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Образцы получены путем воздействия органических растворителей: керосин, перекись водорода, толуол и бензол на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности с использованием ультразвукового поля для усиления эффекта расслоения.

Целью настоящей работы являются исследование парамагнитных свойств графеновых структур методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Образцы получены путем воздействия органических растворителей: керосин, перекись водорода, толуол и бензол на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности с использованием ультразвукового поля для усиления эффекта расслоения.

2. Материалы и методы

Рассмотрен способ получения графеновых структур, который обеспечивает сохранность структуры монослоев исходного графита и исключает процессы их кислородного окисления [9]. В качестве растворителей была взята 3% перекись водорода, керосин, толуол и бензол как наиболее предпочтительные в процессе химического разрушения наиболее слабых связей между слоями в графитовых структурах.

В тигельки загружались порошкообразный графит высокой чистоты, которые заливались этими растворителями. Затем каждый из тигельков

устанавливался с помощью сетчатого держателя в ультразвуковой ванне (Elmasonic 100H) (рис.1). Частота генератора облучения ультразвуком составляет 37 кГц, мощность – 150 Вт, объем ванны – 9,5 л. Воздействие ультразвука на графит с органическими растворителями усиливает эффект расслоения графита. Облучение исходных образцов проводилось в течение 10 мин, 20 мин, 30 мин, 40 мин, 50 мин и 60 мин.

Измерения парамагнитных характеристик образцов проводились методом ЭПР спектроскопии при комнатной температуре в атмосфере воздуха на спектрометре ЭПР фирмы JOEL в 3-х см диапазоне длин волн. Максимальная чувствительность спектрометра составляла $5 \cdot 10^9$ спин/образец при 100 кГц модуляции магнитного поля.

В качестве реперного образца использовались ионы Mn^{2+} в MgO . Сигнал от исследуемого образца записывался между 3-й и 4-й компонентой шестилинейчатого спектра от Mn^{2+} . Образец размером 3x5 мм помещался в ампулу из специального стекла, не дающего сигнала ЭПР. При выполнении резонансных условий путем изменения магнитного поля в определенных пределах появлялся сигнал ЭПР, который после детектирования подавался для распечатки спектра ЭПР на принтер.

Измерения парамагнитных характеристик образцов проводились методом ЭПР спектроскопии при комнатной температуре в атмосфере воздуха на спектрометре ЭПР фирмы JOEL в 3-х см диапазоне длин волн. Максимальная чувствительность спектрометра составляла $5 \cdot 10^9$ спин/образец при 100 кГц модуляции магнитного поля.

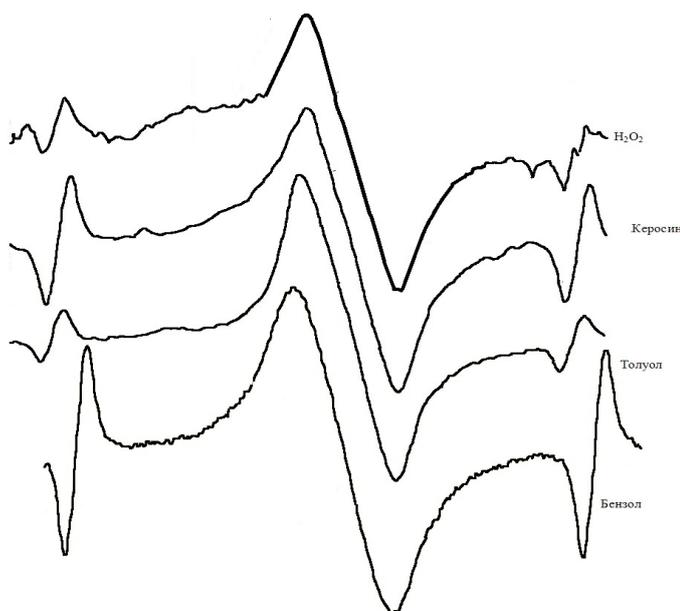


Рис. 2. Спектры ЭПР графеновых структур, полученных ультразвуковым методом при 30 минутах обработки образцов.

В качестве реперного образца использовались ионы Mn^{2+} в MgO . Сигнал от исследуемого образца записывался между 3-й и 4-й компонентой шестилнейчатого спектра от Mn^{2+} . Образец размером 3×5 мм помещался в ампулу из специального стекла, не дающего сигнала ЭПР. При выполнении резонансных условий путем изменения магнитного поля в определенных пределах появлялся сигнал ЭПР, который после детектирования подавался для распечатки спектра ЭПР на принтер.

3. Результаты и обсуждение

Проведены измерения образцов полученных в четырех растворителях: толуол, перекись водорода, бензол и керосин. Результаты измерения ЭПР спектров указанных образцов представлены на рис. 2 и в таблице 1. Образцы обрабатывались по указанной методике в течение от 10 мин до 60 мин. Спектры ЭПР образцов, обработанных в бензоле, перекиси водорода и керосине имеют некоторые общие черты (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости интенсивностей сигнала ЭПР образцов от времени их обработки ультразвуком. Так максимальная интенсивность сигнала ЭПР от образованного графена имеет место при 30-минутной обработке в перекиси водорода, более слабые максимумы интенсивности сигнала ЭПР наблюдаются в бензоле и керосине, а для толуола максимум интенсивности сигнала наблюдается при 20 мин обработки (рис. 3). Сами величины максимумов отличаются на порядок. Объяснение, чем вызван такое разброс

величин максимумов на данном этапе встречает затруднение.

При рассмотрении спектров ЭПР образцов было установлено, что они (рисунок 4) в основном состоят из одной довольно интенсивной линии с g -фактором равным $g = 2,00414 \div 2,00416$. Такое значение g -фактора спектра ЭПР характерно для графена.

При анализе линии ЭПР было установлено, что на прямой, соединяющей экстремумы спектра имеется небольшой изгиб, обусловленный вкладом в суммарную линию линии с другим g -фактором. В зависимости от угла вращения g -фактор этой линии изменяется от 2,00214 до 2,00244. Такие величины g -фактора характерны

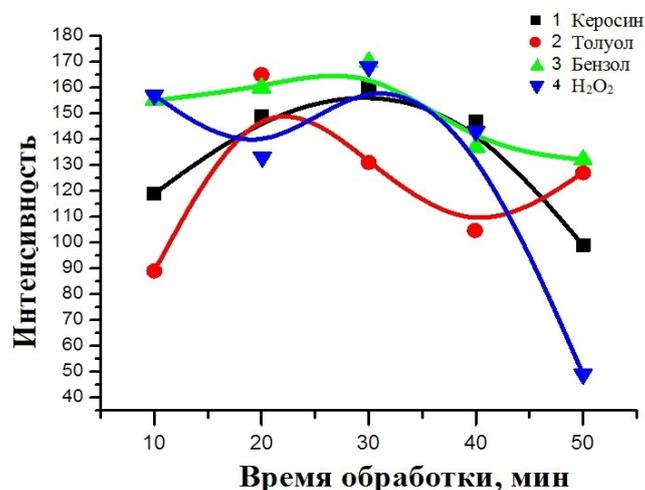


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР образцов от времени их обработки ультразвуком.

для некоторых форм графита, а их зависимость от угла вращения свидетельствует о некоторой степени кристалличности графита, входящего в состав образца.

Как следует из рисунка интенсивности образцов керосина, бензола и перекиси водорода имеют максимумы при 30 мин обработки. Причем максимумы для бензола и перекиси ярко выражены, тогда как для керосина он имеет затяжной характер. Кроме того, для перекиси водорода и бензола точка с большой интенсивностью при 40 мин обработки. Их большие значения пока не находят объяснения. За исключением толуола все значения интенсивности при 50 мин обработки имеют минимальные значения.

Отметим, что ширины линии ЭПР образующего графена при 30 минутах обработки по величине отличаются незначительно, что может свидетельствовать об идентичных условиях и природы его образования (рис.5).

Ширина линии ЭПР определялась расстоянием между экстремальными точками первой производной линии поглощения. g -фактор линии находили по формуле $g = \hbar\omega / \mu_B \beta$ где \hbar – постоянная Планка, β – магнетон Бора, ω – микроволновая частота, B_0 – магнитная индукция, соответствующая резонансу.

Ширина линии ЭПР зависит от взаимодействия магнитного момента электрона с магнитными моментами окружающих ядер (решетки) и электронов. Для таких форм углерода, как графенсодержащие углеродные материалы, узкие сигналы парамагнитных центров обусловлены сильным обменным взаимодействием и большим временем спин-решеточной релаксации.

Сужение лоренцевой линии может быть, в частности, связано с делокализацией π -электрона в многоцелевых ароматических структурах углерода, при этом частота делокализации электрона становится значительно больше частоты, обусловленной только спин-спиновым взаимодействием в отсутствие обменного взаимодействия [11]. Таким образом, можно предположить в углеродных материалах наличие двух «типов» областей, отличающихся степенью делокализации неспаренных электронных спинов.

Разложение спектров ЭПР на составляющие имеет существенные сложности, прежде всего из-за многовариантности самой процедуры разложения [11]. Отсутствует определенность в выборе числа компонент и формы их линий. Вместе с тем известно, что зависимости интенсивности отдельных компонент линии ЭПР от мощности СВЧ-излучения могут существенно различаться, при этом изменения в ширине линии минимальны.

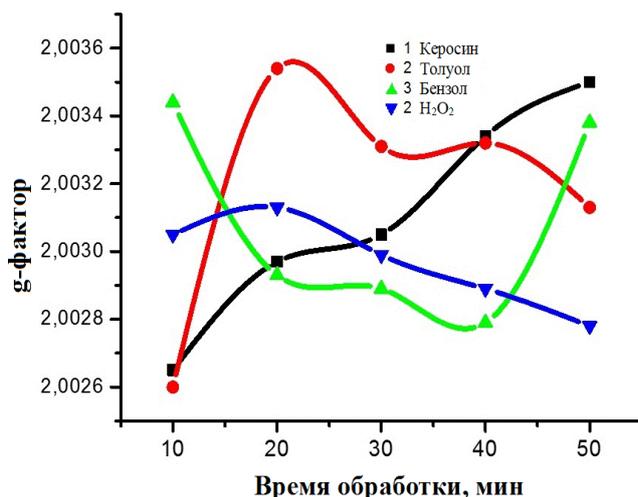


Рис. 4. Зависимость g -фактора сигнала ЭПР от времени обработки образцов ультразвуком.

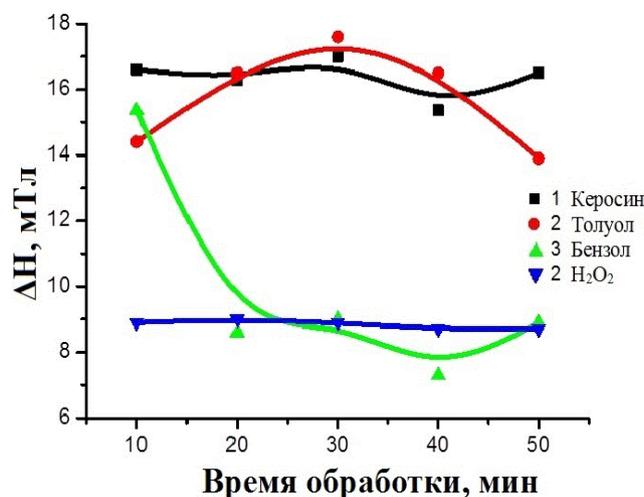


Рис. 5. Зависимость ширины линий сигнала ЭПР образцов от времени их обработки ультразвуком.

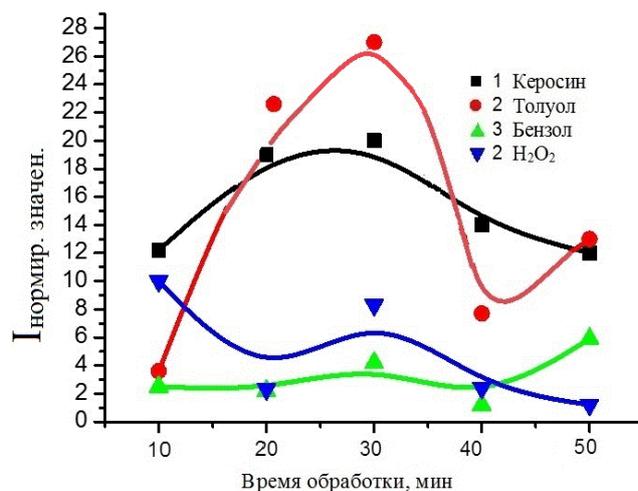


Рис. 6. Зависимости интенсивностей нормированных значений амплитуд сигналов ЭПР образцов от времени их обработки ультразвуком.

Таблица 1.
 Параметры спектров ЭПР исследованных образцов

№	I_c интенсивность сигнала	I_c^H нормированная интенсивность	ΔH , Δ - ширина линий	g-фактор	Норм. значение интенсивности
Керосин					
10	119	119	16.6	2.00265	12.2
20	149	238.4	16.3	2.00297	19
30	160	245	17.0	2.00305	20
40	99	138.4	16.5	2.00334	14
50	101	161.6	16.8	2.0035	12
Толуол					
10	89	89	14.4	2.00260	3.6
20	165	297	16.5	2.00354	23
30	131	23.58	17.6	2.00331	27
40	100	125	16.5	2.00332	7.7
50	127	279.4	13.9	2.00313	13
Бензол					
10	155	155	16.6	2.00344	2.5
20	160	76.5	8.6	2.00293	2.2
30	170	147.8	9.0	2.00289	4.2
40	137	82.3	5.6	2.00279	1.2
50	132	166.3	8.9	2.0033	5.9
Пероксид водорода					
10	157	157	8.9	2.00305	10
20	129	71.28	9.0	2.00313	2.3
30	168	168	8.9	2.00299	8.3
40	143	71.5	8.7	2.00289	2.4
50	49	29.4	8.7	2.00278	1.2

Как следует из рис. 5 максимальные значения интенсивностей нормированных амплитуд сигналов ЭПР образцов от времени обработки ультразвуком имеют максимальные значения при 30 мин их обработки. Это очень интересный факт, хотя и не очень понятный. Таким образом, в толуоле эффект воздействия на образец максимальный, тогда как в перекиси водорода минимальный. Представленные на рис. 6 зависимости интенсивностей нормированных амплитуд сигналов ЭПР образцов от времени их обработки ультразвуком, состоящие из четырех линий (по количеству обрабатываемых материалов: керосин, толуол, бензол и перекиси водорода) имеют максимумы различной величины при 30 мин их обработки. Они имеют сильно отличающиеся по величине максимумы. Так максимум обусловленный толуолом в шесть раз превышает максимум от обработки бензолом. Такое сильное различие пока не находит объяснения.

Заключение

В работе рассмотрена методика получения графеновых структур при воздействие ультразву-

вукового поля на графит с толуолом, бензолом, перекисью водорода и керосином. Экспериментальные результаты, полученные методом ЭПР показали увеличение концентрации графеновых структур от времени облучения образцов ультразвуковым полем в области 30 мин для бензола, перекиси водорода и керосина, а для толуола максимум наблюдался при 20 мин. Следует отметить, что данная методика получения графена имеет ряд преимуществ по сравнению с другими известными методами получения графена. К ним относятся простота метода, сокращение времени эксперимента, отсутствие окисления, и, соответственно, необходимость восстановления этих образцов.

Литература

- [1]. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. // Nature Materials. – 2007. – V6 (3). – P. 183–191.
- [2]. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. Графен – новый углеродный наноматериал // Неорганические материалы. – 2011 – Том 47, – № 1, С. 5–14.

- [3]. Baitimbetova B.A., Vermenichev B. M. etc A study of graphene formed in the atmosphere of vapors of aromatic hydrocarbons. *Russian Physics Journal*, – 2015. – Vol. 58, No. 3. – P.394-398. DOI 10.1007/s11182-015-0513-x.
- [4]. Пивень Н.П., Мурадян В.Е., Бабенко С.Д., Аллаяров С.Р., Соколов Е.А. Парамагнитные центры в гамма-облученном полимерном композите с добавкой графена. // *Химия высоких энергий*. – 2010. – Том 44. – № 4. – С. 380–381.
- [5]. Garaj S., Thien-Nga L., Gaal R., Forry L., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S. Electronic properties of carbon nanohorns studied by ESR. // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 62. – P. 17115.
- [6]. Ali F., Agarwal N., Nayak P.K., Das R., Periasamy N. Chemical route to the formation of graphene // *Current Science*. 2009. V. 97. № 5. P. 683.
- [7]. Ciri L., Sienkiewicz A., Mioni M., Magrez A., Forro L. Towards electron spin resonance of mechanically exfoliated grapheme. // *Phys. Status Solidi B*. – 2009. – V. 246. – P. 2558.
- [8]. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // *Физическая инженерия поверхности*. – 2009. –Т.7. -№ 4. – С.351-373.
- [9]. Nafradi B., Nemes N.M., Feher T. et. al. Electron spin resonance of single-walled carbon nanotubes and related structures. // *Physica status solidi B*. – 2006. – Vol. 243. – № 13. – P. 3106-3110.
- [10]. Байтимбетова Б.А., Рябкин Ю.А. Исследование графеновых структур, образующегося при воздействии ультразвукового поля на графит. // *Вест. КазНТУ. Сер. технические науки*. – 2015, –№2. – 214-220.
- [11]. Мунхцэцэ Г.С., Поклонский А., Хомич А.В., Горбачук Н.И., Лапчук Н.М. Анализ форм линий электронного парамагнитного резонанса каменных углей. // *Вестник Белорусского государственного университета. Сер. Физика. Математика. Информатика*. – 2007. – № 3. – С.49-55.
- [12]. Дж. Вертц. Теория и практические приложения метода ЭПР: Пер. с англ. – М.: Мир. –1975. – 548 с.

EPR of graphenic structures obtained by the ultrasound field on graphite in organic reagents

Yu.A. Ryabikin¹, B.A. Baitimbetova², I.A. Lebedev¹, A.S. Serikkanov¹, E.A. Dmitrieva¹

¹Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan
²Satpayev University, Almaty, Kazakhstan

Abstract

This paper proposes for production of graphene to use the exposure of ultrasound field on the organic reagents and pure graphite. As organic reagents were used toluene, benzene, kerosene and hydrogen. The article presents experimental results of studying graphenes in the systems under consideration. Graphene structures are formed by the chemical interaction of these organic solvents with graphite. This leads to the destruction of weak carbon bonds between the graphite planes. The results of this study indicate that the ultrasound field contributes to more efficient destruction of the van der Waals bonds. The use of these organic solvents, unlike other methods using acids and alkali solutions, provides a more efficient way of obtaining graphene structures. In this article are given results of the investigation of graphene structures by the method of electron paramagnetic resonance spectroscopy and discusses them.

Графитке органикалық реагенттерде ультрадыбыс өрісінің әсерінен түзілген графен құрылымдарының электронды парамагнитті резонансы

Ю.А. Рябкин¹, Б.А. Байтимбетова², И.А. Лебедев¹, А.С. Серикканов¹, Е.А. Дмитриева¹

¹Физика-техникалық институты, Алматы, Қазақстан
²Сәтбаев университеті, Алматы, Қазақстан

Аңдатпа

Жұмыста графенді алу үшін органикалық реагенттер мен таза графитке ультрадыбыс өріс әсерін қолданып графен алу тәсілі қарастырылған. Органикалық реагент ретінде керосин, сутек тотығы, толуол және бензол қолданылған. Қарастырылып отырған жүйелердегі графенді зерттеудің тәжірибелік қорытындылары жұмыста келтірілген. Графенді құрылымдар графитке органикалық қосылыстардың химиялық әсерлесуінен түзіледі. Бұл графит жазықтығындағы көміртегінің әлсіз байланыстарын бұзылуына алып келеді. Ультрадыбыс өрісі ван-дер-Ваальс байланыстарын тиімді бұзуға ықпал етеді. Жоғарыда қолданылған органикалық еріткіштердің қышқылдар, сілтілік еріткіштер сияқты еріткіштерге қарағанда ерекшелігі графен құрылымдарын тиімді жолмен алу болып табылады. Электронды парамагнитті резонанс спектроскопымен графен құрылымдарын зерттеудің нәтижелері мақалада келтірілген.

Түйін сөздер: графен, ароматкалық көмірсутектер, ультрадыбысты өріс, ЭПР спектроскопы және парамагниттік центрлер.