

УДК 539.216; 620.3

**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР В ГРАФИТЕ С БЕНЗОЛОМ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАЗВУКА****Б.А.Байтимбетова¹, Б.М.Верменичев¹, Ю.А.Рябкин², З.А.Мансуров³**¹Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы²Физико-технический институт, Алматы³Институт проблем горения, Алматы**Аннотация**

Рассматривается новый эффективный метод синтеза графена. Метод основан на химическом воздействии органических реагентов (бензол, толуол) на чистый графит в присутствии ультразвукового поля. В статье рассмотрено химическое взаимодействие органического растворителя бензола с графитом, приводящее к разрушению слабых углеродных связей между графитовыми плоскостями. Ультразвуковое поле способствует более эффективному разрушению ван-дер-Ваальсовских связей. Данный метод с использованием бензола в качестве растворителя в отличие от других методов, использующих кислоты, растворы щелочей обеспечивает более эффективный путь получения графеновых структур. В статье приведена методика получения графеновых структур и исследования структурных особенностей методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей растровой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Приводятся результаты исследований полученных образцов по этой методике и их обсуждения.

Ключевые слова: графен, бензол, ультразвук, спектр, углерод

Введение

В настоящее время графен рассматривается как перспективный материал нанотехнологии, способный во многих областях техники заменить углеродные нанотрубки, а в нанoeлектронике составить конкуренцию кремнию [1].

Как механические, так и электрические свойства графеновых комплексов существенно зависят от деталей их структуры на наноуровне, которые, в свою очередь, определяются способом получения этого материала.

Графен перспективный материал при решении ряда проблем в области нанoeлектроники, а также при создании высокоэффективных накопителей водорода в водородной энергетике [2-3].

Целью настоящей работы является получения графеновых структур путем воздействия бензола и некоторых других растворителей, не используемых ранее другими авторами, на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности и использования ультразвукового поля для усиления эффекта расслоения.

Методика эксперимента

Предложен способ получения графеновых структур, который обеспечивает сохранность структуры монослоев исходного графита и исключает процессы их кислородного окисления. В качестве растворителя был взят бензол как наиболее предпочтительный в предположении химического разрушения наиболее слабых связей между слоями в графитовых структурах. В тигелек загружался порошкообразный графит высокой чистоты и заливался бензолом. Затем тигелек устанавливался с помощью сетчатого держателя в ультразвуковой ванне Elmasonic 100Н, частота облучения генератора ультразвука составляет 37кГц, мощность – 150Вт, объем ванны -9,5л. Воздействие ультразвука на графит с бензолом усиливает эффект расслоения графита. Облучение исходных образцов проводилось в течение 5 мин, 10 мин и 120 минут.

Структурные исследования проводились на электронном микроскопе JEM-100CX с разрешением по линиям 2 Å фирмы JEOL (Япония) и на низковакуумном растровом электронном микроскопе с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа Jeol JSM-6490 LA. В качестве эффективного метода экспериментального исследования полученного материала хорошо себя зарекомендовал метод комбинационного рассеяния света (КРС), позволяющий определять не только число слоёв, но также взаимное расположение слоёв в графеновой структуре.

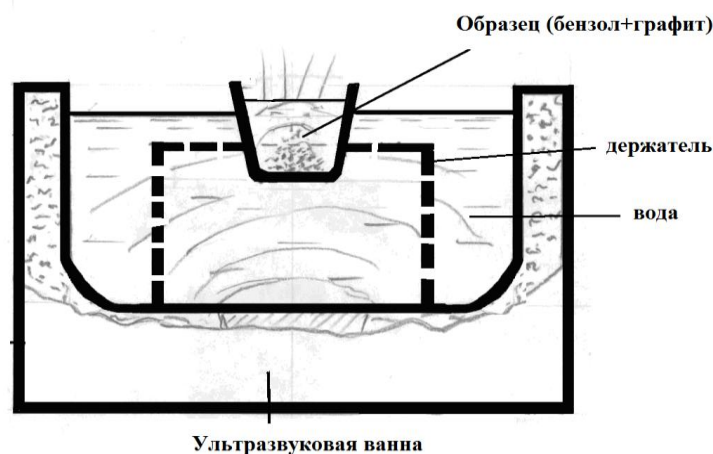


Рис. 1 – Схема проведения эксперимента по получению графеновых структур

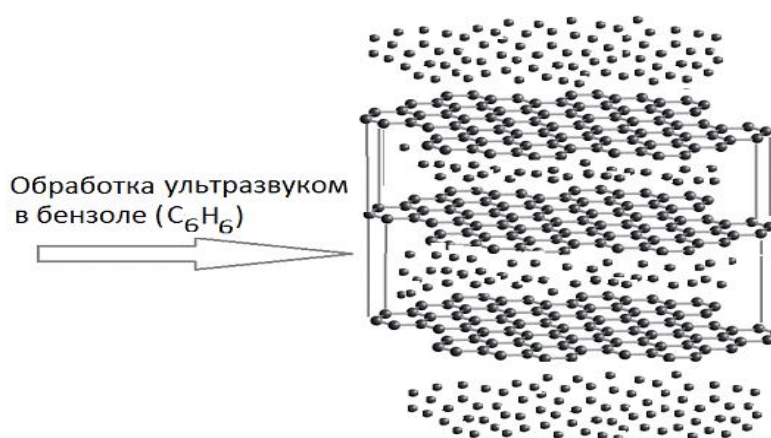


Рис. 2 – Схема механизма расслоения графитовых плоскостей при воздействии ультразвуковым полем в бензоле

Полученные структуры исследовались на приборе MT-MDT Ntegra Spectra при комнатной температуре.

Спектры возбуждались полупроводниковым лазером ($\lambda=473$ нм).

Результаты и обсуждение

Рамановская спектроскопия дает большую информацию о колебательных свойствах и структуре ближнего порядка углеродных материалов, являющиеся полезным источником информации об исследуемых материалах. Известно, что комбинационное рассеяние упорядоченного графита состоит из двух полос вблизи 1582 см^{-1} (так называемая полоса G) и 42 см^{-1} , соответствующих двум типам решеточных колебаний симметрии E_{2g} в плоскостях графеновых

слоев с sp^2 – гибридными валентными связями [4].

Некоторое разупорядочение графитового остова могут приводить к небольшому сдвигу полосы G в ту или иную сторону. Известно [5], что при измельчении графитовых зерен до размеров $\sim 25\text{ \AA}$ полоса G уширяется и сдвигается в сторону более высоких частот вплоть до 1593 см^{-1} . В области полосы G в спектрах углеродных наноструктур и нанотрубок, можно ожидать несколько дискретных мод ($1571, 1585, 1586, 1587$ и 1593 см^{-1}). В полых нанокластерных углеродных системах, таких как нанотрубки разных модификаций, рамановские спектры значительно сложнее. Основные пики соответствующие углеродным материалам следующее:

1341 и 1350 см^{-1} – фоннные моды (D-зона), которые связаны с модой границ в зоне Бриллюэна. Причиной ее являются разупорядоченные

компоненты. В основном, они возникают из фононной моды М-точки и К- точки шестиугольной зоны Бриллюэна. Они имеют высокую чувствительность к разупорядоченным структурам в углеродных материалах.

1550-1594 см^{-1} -графитовая G полоса, которая соответствует высокой степени симметрии и упорядоченности углеродных материалов, что позволяет ее использовать для идентификации степени упорядоченности углеродных нанотрубок.

2500-2900 см^{-1} - 2D-зона второго порядка (D^* -зона), которая связана с пограничной точкой

К в зоне Бриллюэна графита и зависит от упаковки в трехмерном пространстве. Эти линии связаны с резонансным рассеянием света с участием двух фононов одинаковой энергией, но противоположным направлением импульса и дают информацию о графеновых слоях [6-9].

На рисунках 3-5 и в таблице приведены результаты КРС спектров полученных образцов с бензолом в ультразвуковом поле. В таблице I_G и I_{2D} интенсивности спектров линии G (графита) и 2D (графеновых структур).

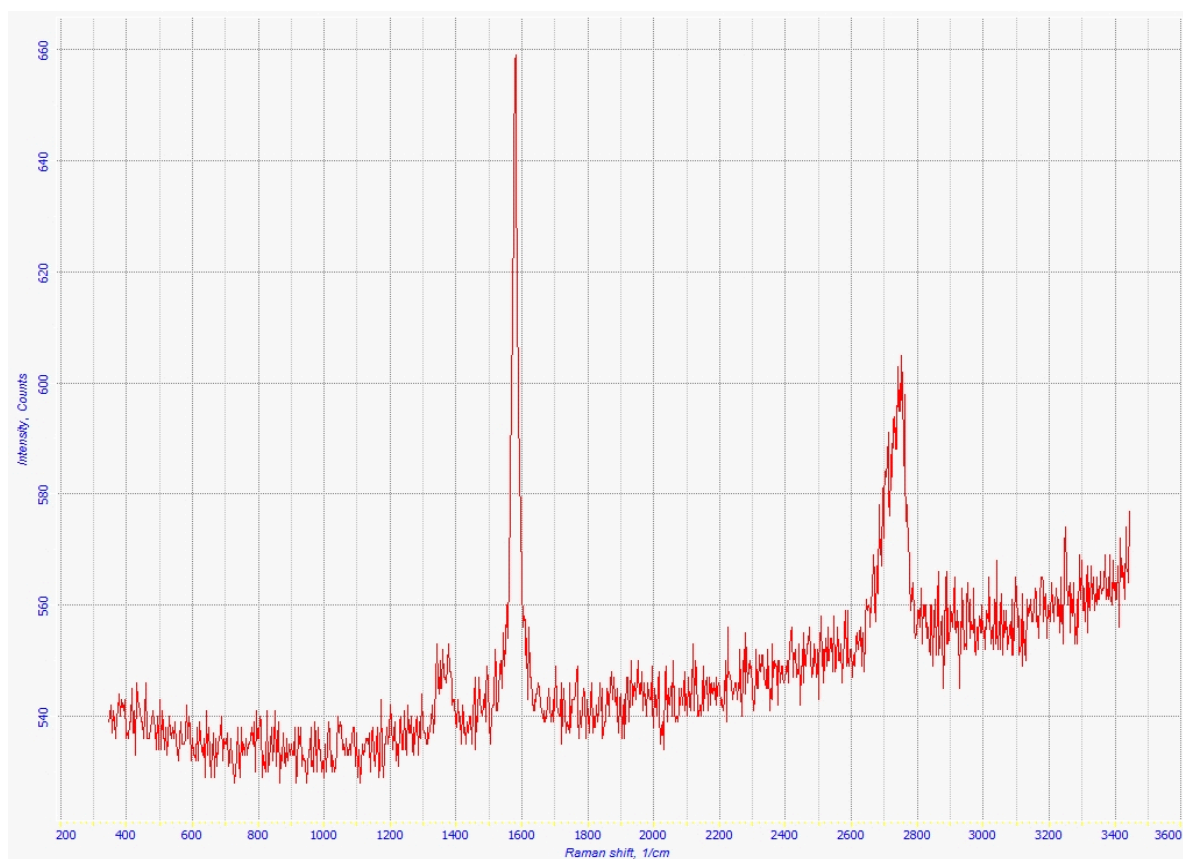


Рис. 3 – Спектр КРС графита с бензолом после обработки их ультразвуком в течение 10 мин.

Как следует из рисунков 3-5 и таблицы с увеличением времени обработки графита с бензолом ультразвуковым полем происходит увеличение числа графеновых структур. На рисунках 6-9 представлены результаты исследования этих образцов на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ) и сканирующем растровом микроскопе (СРМ).

В материале образца, обработанном ультразвуком 20 мин, на снимках ПЭМ видны муаровые полосы [10], которые соответствуют наложению нескольких пластинок, содержащих собственную структуру (рис.7а,б).

На рисунке 6 показана трехслойная структура, которой соответствует меньшая величина пика рамановского рассеяния рис. 3 (10 минут обработки образцов).

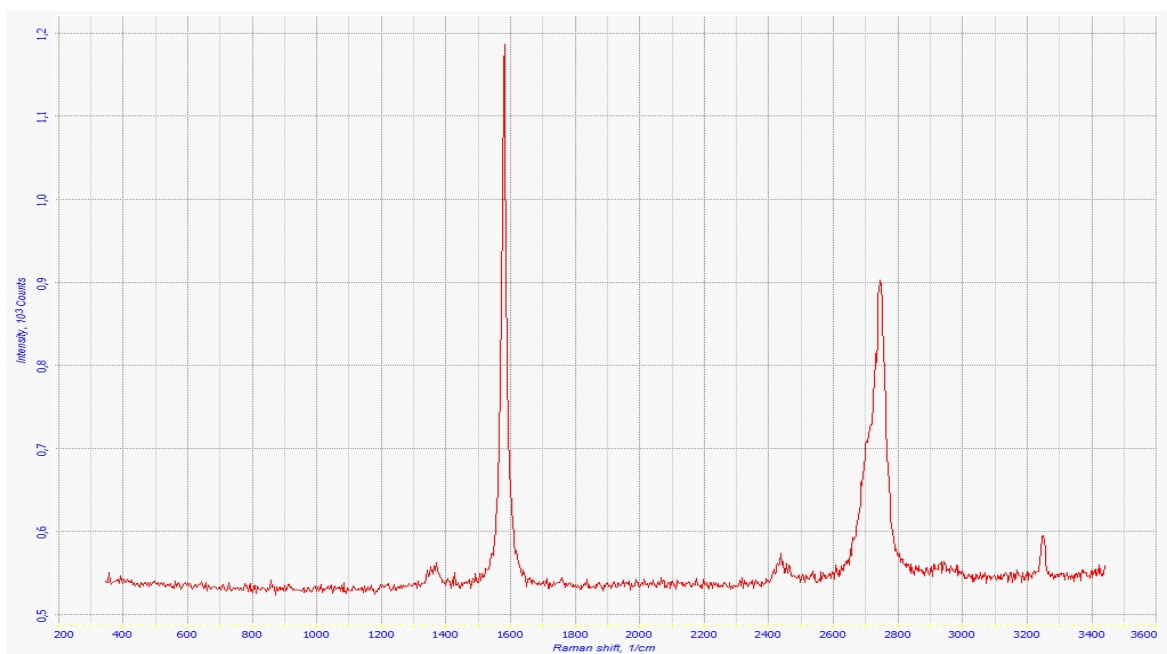


Рис. 4 – Спектр КРС графита с бензолом после обработки их ультразвуком в течение 20 мин.

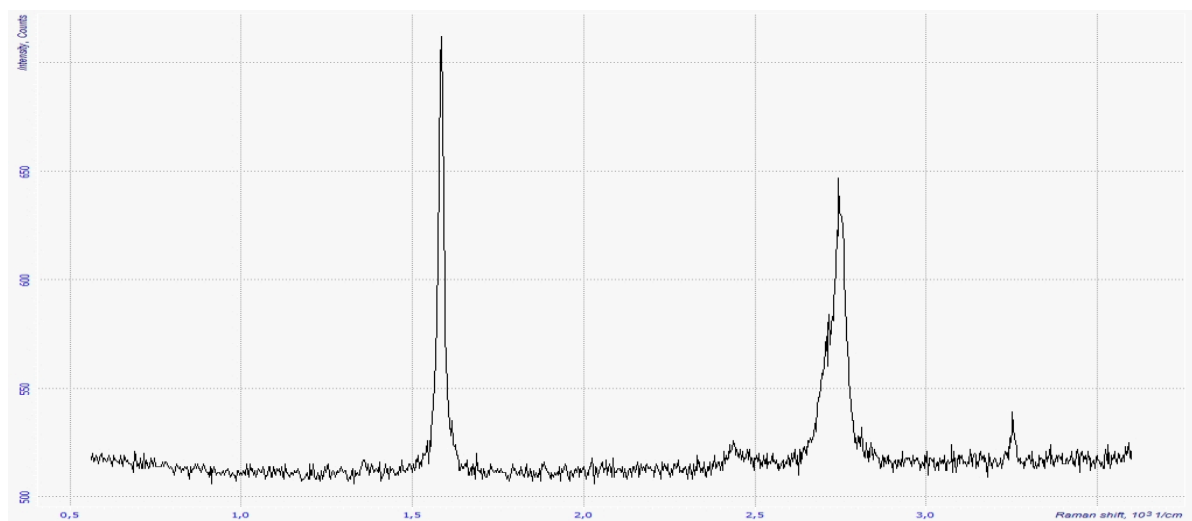


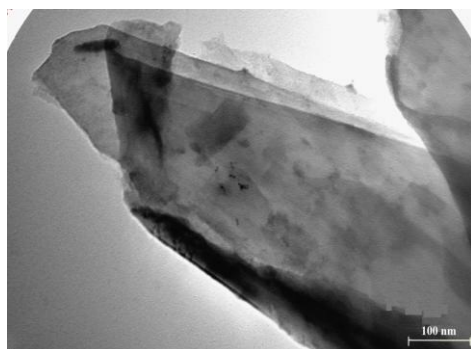
Рис. 5 – Спектр КРС графита с бензолом после обработки их ультразвуком в течение 120 мин.

Таблица 1 – Параметры рамановских спектров исследованных образцов

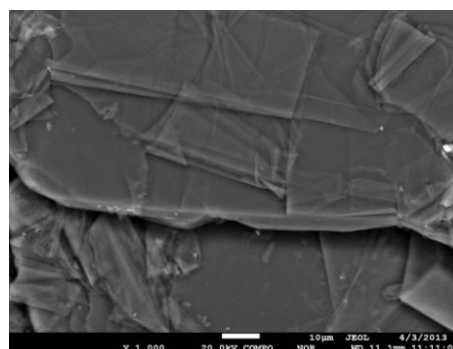
№	Образец Время обработки ультразвуком, минут	G-линия		2D-линия		I_{2D}/I_G
		ω , см^{-1}	Ширина на полувы- соте, см^{-1}	ω , см^{-1}	Ширина на полу- высоте, см^{-1}	
1	10	1588	32	2741	42	0,41
2	20	1580	28	2755	47	0,57
3	120	1581	23	2752	50	0,63

В образце, обработанном ультразвуком 10 мин начинается распад структуры (рис. 6а). В частицах, снятых ПЭМ снимках при больших увеличениях, видны отдельные плоскости, часть

пластинок изогнута. На снимках сканирующего микроскопа, кроме параллельных пластинок, а также видны пластинки с загнутыми краями (рис. 6б).



а)



б)

Рис. 6 – Снимки ПЭМ (а) и СРМ (б) образца, обработанного 10 мин.

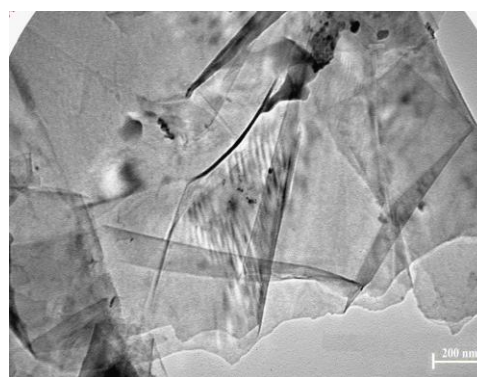
Пластинки могут быть немного развернуты относительно друг на друга. Таким образом, показано, что в образцах существуют отдельные пластинки, не связанные структурно. Это объясняется тем, что процессы структурирования плоскости ускоряются при ультразвуковой об-

работке. Снимки сканирующего микроскопа показывают наличие отдельных графеновых пластинок (рис. 8а).

Встречаются перпендикулярно расположенные пластинки, с видимым размером около 1-2 мкм (рис. 8б).



а)



б)

Рис. 7 – Снимки ПЭМ образца, обработанного 20 мин.

На ПЭМ снимках образцов, обработанных ультразвуком 120 мин видны разрыхленные границы частиц (рис.9а).

Некоторые углеродные частицы имеют округлые формы (от 20 нанометров и выше).

Снимки сканирующего растрового микроскопа свидетельствуют о наличии слоистых структур, а также встречаются расщепленные удлинённые частицы (рис.9б).

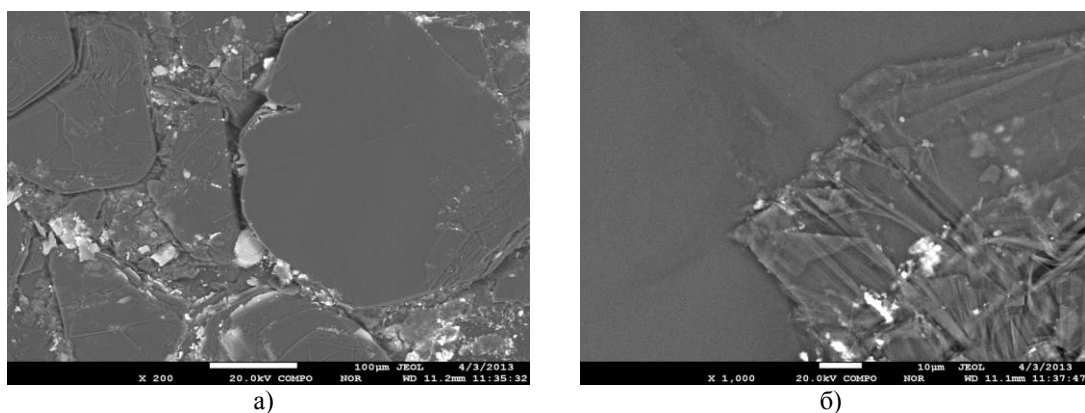


Рис. 8 – Снимки РСМ образца, обработанного 20 мин.

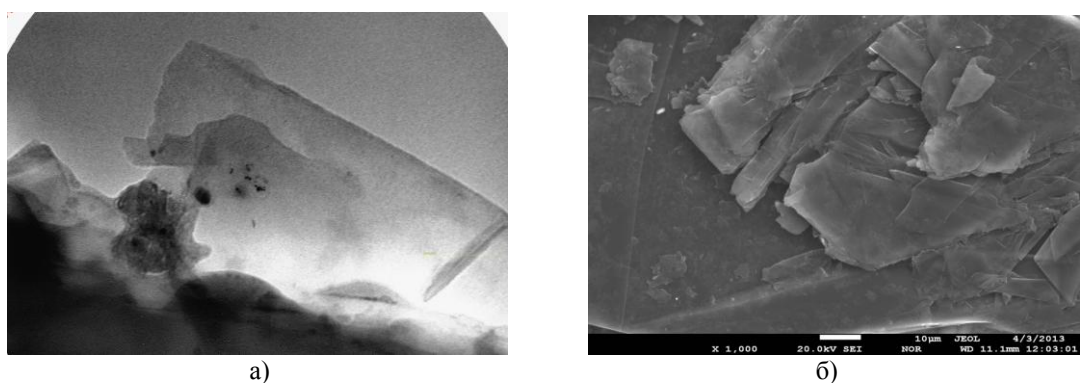


Рис. 9 – Снимки ПЭМ (а) и СРМ (б) образца, обработанного 120 мин.

Профиль поверхности пластинки нанографита вдоль линии сканирования в образцах показывает, что поверхность нанографита неоднородна, разница высот поверхности составляет около 10 нм, что соответствует высоте ступенек, обычно наблюдаемых на поверхности компактного графита. Можно предположить, что в таких пластинках содержится от 3 до 5 графеновых слоев.

Предполагается изучить различные условия увеличения выхода графеновых структур рассматриваемым методом.

Заключение

В работе рассмотрена новая методика получения графеновых структур при воздействии на графит с бензолом ультразвукового поля. Экспериментальные результаты показали увеличение концентрации графеновых структур от времени облучения образца ультразвуковым полем в интервале от 10 до 120 минут. Данная методика получения графена имеет ряд преимуществ по сравнению с другими известными методами

получения графена. К ним относится простота метода, экономия времени эксперимента, отсутствие окисления, и соответственно необходимости 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. Андриевский Р.А. Водород в наноструктурах //Успехи физических наук, - 2007№ -Т177. -№7.-С.721-735
4. Nemanich R.J., Solin S.A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite // Phys. Rev. -1979. -B20. V2. -P. 392–401.
5. Reich S., Thomsen Ch. Raman spectroscopy of graphite // Phil. Trans. the Royal Society London A, 2004, -P. 2271–2288.

6. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. -2007. -V.143. -P.47-57.

7. Ni Zh., Wang Y., Yu T., Shen Z. Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene // Nano Res. -2008. -№1. -P.273-291.

8. Mohiuddin T.M.G., Lombardo A., Nair, R.R., Bonetti, A., Savini G., Jalil, R., Bonini, N., Basko D.M., Galotis C. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grueneisen parameters, and sample orientation //

Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), -2009, -Vol. 79, № 20, -P 205433.

9. Ferrari A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri and et. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // Physical review letters. -2006. -V.97, 187401-4.

10. Luican A., Li Guohong, Reina A., Kong J., Nair R. R., Novoselov K.S., Geim A.K., Andrei E.Y. Single-layer behavior and its breakdown in twisted graphene layers // Phys. Rev. Lett., -2011, - Issue 106, -126802-4.

GETTING GRAPHENE STRUCTURES IN GRAPHITE WITH BENZENE AT AFFECTING OF ULTRASONIC

B.A.Baitimbetova¹, B.M.Vermenichev¹, Yu.A.Ryabikin², Z.A.Manurov³

¹ Kazakh national technical university after K.I.Satpayev, Almaty

² Institute of physics and technology, Almaty

³ Institute of Combustion Problems, Almaty

Abstract

Considered a new efficient method for the synthesis of graphene. The method is based on the chemical effects of organic reactants (benzene, toluene) of pure graphite in the presence of the ultrasonic field. In the article considered by the chemical interaction of the organic solvent of benzene and graphite which leading to the destruction of the weak carbon bonds between planes of graphite. Ultrasonic field contributes to more efficient destruction of the van der Waals bonds. This method using benzene as the solvent, in contrast to other methods using acid, solutions alkali, provides a more efficient way to obtain graphene structures. The article describes a method of obtaining graphene structures and investigation of the structural features of the methods of Raman spectroscopy, scanning microscopy and transmission electron microscopy of high resolution. The results of investigation of these samples on this methods and discussion them.

ГРАФИТІН БЕНЗОЛДЫ БАҒАНДА ГРАФЕН ҚҰРЫЛЫМЫН АЛУ УЛЬТРАДЫБЫСПЕН БОЙЫНША

Б.А.Байтимбетова¹, Б.М.Верменичев¹, Ю.А.Рябкин², З.А.Мансуров³

¹ К.И.Сатпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университет, Алматы

² Физика-техникалық институт, Алматы

³ Жану проблемалары институты, Алматы

Аннотация

Графенды синтездеудің жаңа эффективті әдісі қарастырылады. Әдіс ультрадыбысты өріс қатысымен органикалық реагенттердің (бензол, толуол) таза графитке химиялық әсеріне негізделген. Мақалада графитті жазықтықтарда әлсіз көміртекті байланыстардың қирауына алып келетін, органикалық еріткіш бензол мен графиттің химиялық әрекеттесуі қарастырылған. Ультрадыбыстық өріс ван-дер-Ваальс байланыстардың эффективті қирауына жағдай жасайды.

Бензолды еріткіш ретінде қолданылатын басқа қышқылдар, сілті ерітінділерін қолданылатын әдістерге қарағанда графенды құрылымды алуда эффективтілігі жоғары әдіс. Мақалада, графенды құрылымы алу мен құрылымдық ерекшеліктерін комбинациялық сәулені шашырату спектроскопия, мөлдір электронды микроскопия және растолық сканерлеуші микроскопия әдістемесі келтірілген. Алынған үлгілерді осы әдіспен зерттеулер нәтижелері мен оларды тақылау нәтижелері берілген.