

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 6, Number 310 (2016), 99 – 103

B.A. Baitimbetova¹, Yu.A. Ryabikin², B.A. Rachmetov²¹K.I. Satpayev Kazakh national research technical university, Almaty, Kazakhstan, 050013²LLP "Institute of Physics and Technology", Almaty, Kazakhstan, 050032e-mail: bag06@mail.ru**PRODUCTION OF GRAPHENE STRUCTURES IN THE GRAPHITE
WITH AN AROMATIC HYDROCARBON ON EXPOSURE
TO ULTRASONIC FIELDS AND INVESTIGATION OF THEIR EPR**

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 there were used kerosene, hydrogen peroxide, benzene and toluene.

The paper presents experimental results of production of graphene in these systems, which is formed by a chemical reaction of these organic solvents with graphite. This leads to the destruction of the 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 enumerated organic solvents in contrast to other methods using acid, alkali solution provides a more efficient way to production of graphene structures. The article presents results of the study of graphene structures by electron paramagnetic resonance spectroscopy, as well as discussion is given.

Keywords: graphene, aromatic hydrocarbons, ultrasonic method, EPR spectroscopy, paramagnetic centers.

УДК 539.216; 620.3

Б.А. Байтимбетова¹, Ю.А. Рябкин², Б.А. Рахметов²¹ Казахский национальный технический исследовательский университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, 050013²Физико-технический институт, Алматы, 050032**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ ГРАФИТ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ МЕТОДОМ ЭПР**

Аннотация. В данной работе предлагается для получения графена использовать воздействие ультразвукового поля на органические реагенты и чистый графит. В качестве органических реагентов использовались керосин, перекись водорода, толуол и бензол.

В статье приводятся экспериментальные результаты получения графенов в рассматриваемых системах, который образуется 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.

Применение перечисленных органических растворителей в отличие от других методов, использующих кислоты, растворы щелочей обеспечивает более эффективный путь получения графеновых структур. В статье приведены результаты исследования графеновых структур методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса, а также дано их обсуждение.

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

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. Графен также является перспективным материалом при создании высокоэффективных накопителей водорода, используемых в водородной энергетике [3].

Целью настоящей работы является получение графеновых структур путем воздействия органических растворителей: керосина, перекиси водорода, толуола и бензола на графитовые структуры для расслоения их плоскостей спайности с использованием ультразвукового поля для усиления эффекта расслоения.

Известно, что графен существенно отличается от обычных полупроводниковых материалов. Он представляет собой слой углерода толщиной всего в один атом с гексагональной кристаллической решеткой. Графен обладает рядом уникальных физико-механических свойств, которые делают его идеальным для обнаружения световых квантов. В частности, одним из важных преимуществ этого материала является то, что электроны движутся в нем гораздо быстрее [2], чем в других материалах. По сути, они ведут себя как безмассовые фермионы Дирака, перемещающиеся со скоростью равной $1/300$ скорости света. Подобное поведение электронов может быть использовано в целом ряде практических приложений. Кроме того, графен хорошо поглощает свет в очень широком диапазоне длин волн, включая видимую и инфракрасную области спектра.

Методика эксперимента. Предложен способ получения графеновых структур, который обеспечивает сохранность структуры монослоев исходного графита и исключает процессы их кислородного окисления [3]. В качестве растворителя 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 загрузались 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 37кГц, мощность – 150Вт, объем ванны - 9,5л. 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.

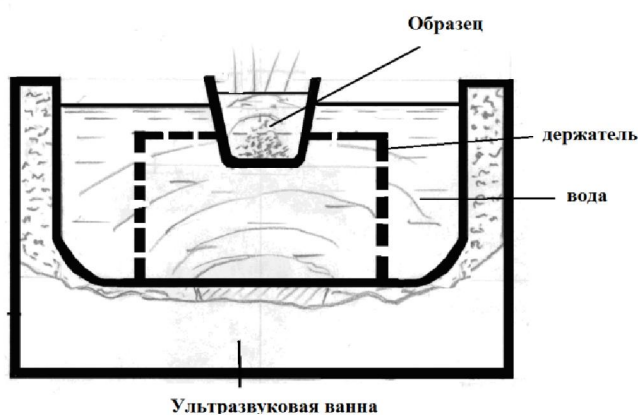


Рисунок 1 - Схема проведения эксперимента по получению графеновых структур

Измерение парамагнитных характеристик образцов проводилось методом ЭПР спектроскопии при комнатной температуре в атмосфере воздуха на спектрометре ЭПР работающем 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 образца записывался между 3-й и 4-й компонентой шестилинейчатого спектра от Mn^{2+} . Образец размером 3х5 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 детектировался и подавался для распечатки спектра ЭПР на принтер.

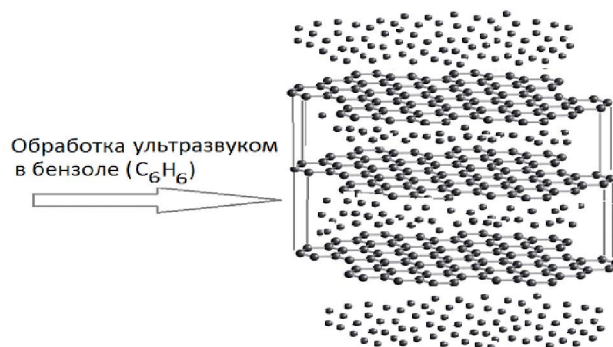


Рисунок 2 - Схема механизма расслоения графитовых плоскостей при воздействии ультразвуковым полем в органических растворителях

Результаты и обсуждение. Впервые проведены измерения образцов полученных в четырех растворителях толуол, перекись водорода, бензол и керосин. Результаты измерения ЭПР спектров указанных образцов представлены в таблице. Образцы обрабатывались по указанной методике в течение от 10 минут 60 минут.

Таблица - Экспериментальные ЭПР результаты изучения образцов толуола, H_2O_2 , бензола и керосина

№	Время обра- ботки, мин	I_c	I_{Mn}	K_{Mn}	I_c^H	ΔH	ΔH^2	$I_c^H \Delta H^2$	g-фактор	Вес обр., г	Норм на 1 г	Норм интэн.	Сокр зн Г
Толуол													
1	10	139	31	1	139	148	21904	30446656		0,0061	163,93	499110458	50
2	20	159	27	1,148	182,6	150	22500	4108500	2,00248	0,0051	196,08	805594680	81
3	30	119	35	0,89	105,4	152	23100	24334740	2,00305	0,0064	156,25 185,19	3802303125 450889500	45
4	50	49	9	3,44	168,8	152,4	23165	3910252	2,00301	0102	98,04	383361106	38
5	60	140	33	0,94	131,5	148	21904	2880376	2,00271	1,0089	112,36	323639047	32
Бензол													
	10	152	25	1	152	15,37	236,3	35918	2,00268	0,0053	188,78	67777267	6,8
	20	82	51	2,04	167,3	15,37	236,3	39533	2,00219	0,0055	181,8	71870994	7,2
	30	144	47	1,88	270,7	15,74	247,7	67057	2,00410	0,0061	163,9	10992951	11
	50	141	23	0,92	129,7	15,37	236,3	30653	2,00083	0,0082	121,95	1738171	3,7
	60	158	11	0,44	69,5	16,10	259,3	18026,5	2,00355	0,0143	70	1261858	1,3
H_2O_2													
	10	150	49	1	150	161	25921	3888150	2,00283	1,0032	312,5	1213102800	12
	20	137	57	0,86	117,8	161	25921	305349,4	2,00293	0,0054	125,19	56547652	56
	30	141	29	1,69	238	157	2464,9	587265	2,00234	0,0066	151,52	88888652	89
	50	115	33	1,48	170,8	170	28900	4936120	2,00294	0,0080	125	617015000	
	60	143	43	1,14	160	160	25600	4172800	2,00416	0,0085	117,64	490888192	32
Керосин													
	10	139	25	1	139	12,1	146,1	20307,9	2,00247	0,0048	208,3	4230136	4,2
	20	154	18	0,72	110,9	16,47	271,3	30081,7	2,00396	0,0129	77,5	2331335	2,3
	30	147	65	2,6	382,2	15,37	236,3	90313,9	2,00296	0,0039	256,4	23156474	2,3
	50	125	44	1,76	220	15,77	236,9	52118	2,00254	0,0029	434,8	22660909	2,2
	60	180	30	1,2	156	15,56	242,7	37861	2,002	0,0027	115	435404	4,4

Изучение спектра ЭПР образца, проводилось в зависимости от угла между плоскостью подложки относительно направления магнитного поля путем вращения образца. Спектры последовательно снимались при фиксированных углах вращения: 0° , 30° , 60° и 90° . Было установлено, что ширина линии, амплитуда сигнала ЭПР и g-фактор линии меняется при этом незначительно. Обычно углеродные пленки имеют довольно сложный структурный состав. В основном в

него входят графены и графеноподобные образования, нанотрубки различных параметров, графиты разнообразной организации и их окислы.

При изучении спектра ЭПР образцов было установлено, что он (рисунок 1) в основном состоит из одной довольно интенсивной линии с g-фактором равным $g=2,00414 \div 2,00416$. Такое значение g-фактора спектра ЭПР характерно для графена.

Обычно углеродные материалы имеют довольно сложный структурный состав. В основном в него входят графены и графеноподобные образования, нанотрубки различных параметров, графиты разнообразной организации и их окислы.

При изучении спектра ЭПР образца было установлено, что он (рисунок 1) в основном состоит 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 для некоторых форм графита, а их зависимость от угла вращения свидетельствует о некоторой степени кристалличности графита, входящего в состав образца.

Спектры ЭПР бензола, перекись водорода и керосина имеют некоторые общие черты. Так, максимальная интенсивность сигнала ЭПР от образованного графена имеют место при 30 минутной обработке, тогда как для толуола максимум наблюдается при 20 минутах рис. 1.

Отметим, что ширина линии ЭПР образующего графена на 30 минут по величине отличаются незначительно, что может свидетельствовать об идентичных условиях и природы его образования.

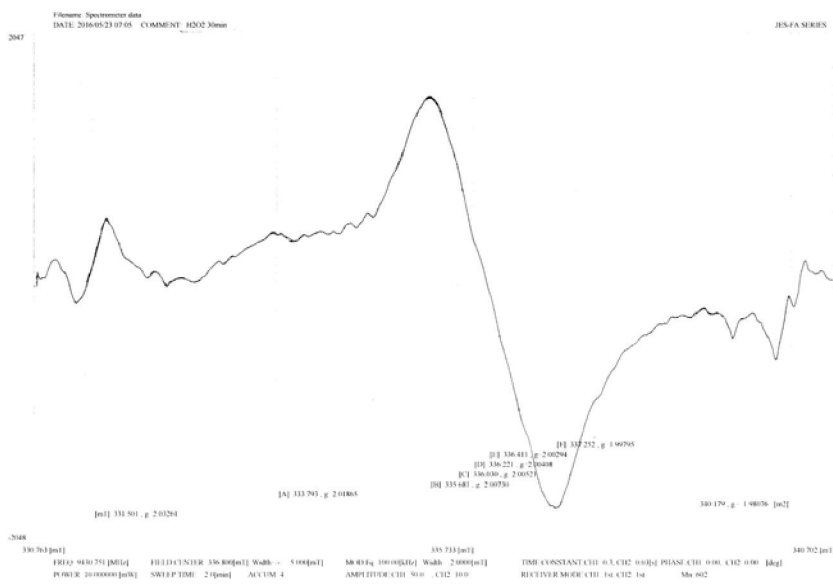


Рисунок 1 – Спектр ЭПР графеновых структур, полученных ультразвуковым методом.

Заключение

В работе рассмотрена новая методика получения графеновых структур при воздействии на графит с толуолом, бензолом, перекиси водорода и керосином ультразвукового поля.

Экспериментальные результаты, полученные методом ЭПР, показали увеличение концентрации графеновых структур от времени облучения образцов ультразвуковым полем в области 30 минут для бензола, перекиси водорода и керосина, а для толуола максимум наблюдался при 20 минут. Следует отметить, что 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, 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., Бушлаева 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] Байтимбетова Б.А., Рябкин Ю.А.² Исследование графеновых структур, образующегося при воздействии ультразвукового поля на графит. -2015, -Вест. КазНТУ. Сер. технические науки.-№2. -214-220.
- [5] Baitimbetova B.A., Vermenichev B. M., Ryabikin Yu. A., Mansurov Z. A., Abdikasova A. 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.
- [6] Majchrzycki M.A. Augustyniak-Jabokow R. Strzelczyk M. Makowiak A. Magnetic centers in functionalized graphene // Acta physica polonica. -2015, -Vol. 127. - № 2, pp. 540-542
- [7] S.S. Rao, A.Stesmans, Y.Wang, Y.Chen. Direct ESR evidence for magnetic behavior of graphite oxide //Physica E. - 2012, 1036–1039
- [8] Stefan Li., Magdalena W., Stanislaw K. Hoffmann M. Electron spin relaxation and quantum localization in carbon nanoparticle: Electron spin echo studies //Physical review B -2008,-pp.014304 -1-8
- [9] S. Garaj L., Thien-Nga R, Gaal L., Forro K., Takahashi F., Kokai M., Yudasak, Iijima S. Electronic properties of carbon nanohorns studied by ESR //Physical review B, -2008. -Vol. 62, -№24.-pp.17115-17119
- [10] Srinivasa Rao, Singamaneni, Andre Stesmans, Johan van Tol. D. V. Kosynkin, James M. Tour. Magnetic defects in chemically converted graphene nanoribbons: electron spin resonance investigation // AIP advances . -2014, -№4, -pp. 047104(11)

REFERENCES

- [1] Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. //Nature Materials. 2007. V6 (3). P. 183–191.
- [2] Tkachev C.V., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P. Graphene- novyi uglerodi nanomaterial //Neorganicheskie materialy, -2011, -Tom 47, № 1, -S. 5–14
- [3] Andrievskii R.A. Vodorod v nanostrukturach //Uspechi chimicheskikh nauk, 2007. № T177. №7. S.721-735
- [4] Baitimbetova B.A., Ryabikin Yu.A., Issledovanie graphenovykh structur , obrasuwuchichsya pri ultrasvukogo polya na graphite. -2015, -Vest. KazNTIU. Ser. Technic. nauki-№2. S.214-220.
Fullerene Structure // Applied Physics Letters . 1995. V.62, № 6. P. 657-659.
- [5] Baitimbetova B.A., Vermenichev B. M., Ryabikin Yu. A., Mansurov Z. A., Abdikasova A. 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.
- [6] Majchrzycki M.A. Augustyniak-Jabokow R. Strzelczyk M. Makowiak A. Magnetic centers in functionalized graphene // Acta physica polonica. 2015, Vol. 127. № 2, pp. 540-542
- [7] S.S. Rao, A.Stesmans, Y.Wang, Y.Chen. Direct ESR evidence for magnetic behavior of graphite oxide //Physica E. 2012, 1036–1039
- [8] Stefan Li., Magdalena W., Stanislaw K. Hoffmann M. Electron spin relaxation and quantum localization in carbon nanoparticle: Electron spin echo studies //Physical review B -2008, pp.014304 -1-8
- [9] S. Garaj L., Thien-Nga R, Gaal L., Forro K., Takahashi F., Kokai M., Yudasak, Iijima S. Electronic properties of carbon nanohorns studied by ESR //Physical review B. 2008. Vol. 62, №24. pp.17115-17119
- [10] Srinivasa Rao, Singamaneni, Andre Stesmans, Johan van Tol. D. V. Kosynkin, James M. Tour. Magnetic defects in chemically converted graphene nanoribbons: electron spin resonance investigation // AIP advances . 2014, №4, pp. 047104(11)

ӘОЖ: 539.216; 620.3

Б.А. Байтимбетова¹, Ю.А. Рябкин², Б.А. Рахметов²

¹ Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы қ., Қазақстан

²Физика-техникалық институты, Алматы қ., Қазақстан

ГРАФЕН ҚҰРЫЛЫМДАРЫН УЛЬТРАДЫБЫС ӨРІСІНДЕ ГРАФИТТИ АРОМАТИКАЛЫҚ КӨМІРСУТЕКТЕР ЖҮЙЕСІНДЕ ӘСЕР ЕТПІ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ЭПР ӘДІСІМЕН ЗЕРТТЕУ

Аннотация. Жұмыста графенді алу үшін органикалық реагенттер мен таза графитті қолданып графен алу тәсілі қарастырылған. Органикалық реагент ретінде керосин, сутек тотығы, толуол және бензол қолданылған. Осы қарастырылған жүйеде графитпен органикалық еріткіштермен химиялық әсер ету кезінде тәжірибе жүзінде алынған графенді алудың нәтижелері келтірілген. Бұл әдіс графит жазықтығындағы көміртегінің әлсіз байланыстарын бұзу үшін қолданылады. 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, ароматикалық көмірсутектер, ультрадыбысты өріс, ЭПР спектроскопы және парамагниттік орталықтар.