

Мырзабекова М.М.,
Гусейнов Н.Р., Кудряшов В.В.,
Немкаева Р.Р., Ильин А.М.

**Радиационная модификация
графеновых структур и
исследование физико-
механических свойств
композитов, полученных
на их основе**

При применении графена в устройствах, возможно, его облучение электронами или ионами, например, в области космической техники, которые приведут к изменениям их свойств. Кроме того, в некоторых случаях, облучение может быть использовано в качестве технологического инструмента модификации свойств графена. Таким образом, исследование возможных радиационных эффектов в этих структурах становится предметом большой важности. Представлены результаты облучения графена и трехслойного графена в сканирующем электронном микроскопе энергией 15 кэВ. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния FLG показывают структурные изменения, вызванные воздействием электронного пучка. Спектры комбинационного рассеяния света характеризуются отчетливым появлением дополнительных пиков D и D', которые указывают на формирование определенного типа дефектов. В ходе различных экспериментов на графеновых структурах было обнаружено, что при облучении электронным пучком, в частности в СЭМ, возможно формирование мостиковых дефектов в структуре FLG. Мостиковые дефекты предотвращают скольжение между слоями графена, что открывает широкие возможности применения этих углеродных наноструктур. Кроме того, в настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований физико-механических свойств композитных материалов на основе полимеров с наполнителями из нанопорошка графита.

Ключевые слова: графен, радиационная модификация, композитные материалы, дефекты, облучение электронами, Рамановская спектроскопия.

Myrzabekova M.M.,
Guseinov N.R., Kudryashov V.V.,
Nemkayeva R.R., Ilyin A.M.

**Radiation modification of
graphene structures and study
of physical and mechanical
properties of composites based
on it**

During the application of graphene in a variety of devices there is a possibility of its irradiation by electrons or ions, for example, in the area of space technology, when a certain conditions can lead to changes in its properties. Furthermore, in some cases, irradiation can be used as a technological tool of modification of graphene properties. Therefore, the investigation of possible radiation effects in these such structures becomes a subject of great importance. The results of irradiation of graphene and a three-layer graphene in a scanning electron microscope by energy of 15 keV are presented. Raman spectroscopy data of FLG show structural changes caused by exposure to the electron beam. Raman spectra are characterized by a distinct developed additional peaks D and D', which indicate the formation of a certain type of defects. In the course of various experiments on graphene structures it was found that under the irradiation by the electron beam in particular in the SEM, the formation of bridge-like defects in the structure of the few-layer graphene is possible. Bridge-like defects prevent sliding between the layers of graphene, which opens wide possibilities of the application of these carbon nanostructures. In addition in this paper we present the results of experimental studies of physical and mechanical properties of composite materials based on polymers with fillers of graphite nanopowder.

Key words: graphene, radiation modification, composite materials, defects, electron irradiation, Raman spectroscopy.

Мырзабекова М.М.,
Гусейнов Н.Р., Кудряшов В.В.,
Немкаева Р.Р., Ильин А.М.

**Графен құрылымдардың
радиациялық түрлендіруі және
олардың негізінде алынған
композиттердің физико-
механикалық қасиеттерінің
зерттеуі**

Жабдықтарда графен қолданғанда, электрондармен немесе иондармен оның сәулелік түсуі мүмкіндігі бар, мысалы, олардың қасиеттеріне өзгерістер келтіретін ғарыштық техниканың облыстарына. Сонымен қатар, кейбір жағдайларда, сәулелендіру графен қасиеттерін түрлендіру құралы ретінде қолданылуға мүмкіндігі бар. Осылайша, бұл құрылымдарда ықтимал радиациялық әсерлерді зерттеу үлкен маңызды зат болып табылады. Сканирлеуші электрондық микроскопта 15 кэВ энергиямен сәулелендірілген графен және үш қабатты графен нәтижелері көрсетілген. Раман спектроскопиясынан алынған деректер FLG-да электрондық шоқтың әсерімен шақырған құрылымдық өзгерістер барын көрсетеді. Раман спектрлері D және D' қосымша шыңдардың айқын пайда болумен бейнеленіп жатыр. Олар нақтылы түрдегі ақаулар құрастырылғанын көрсетіп жатыр. Әр түрлі тәжірибелер барысында графен құрылымдарында электрондық шоқ сәулесіне түсірілгенде, сонымен қатар СЭМ-де, FLG құрамында көпірлі ақаулардың құрастыру мүмкіндігі көрсетілген еді. Көпірлі ақаулар графен қабаттарының арасында сырғанаудан сақтайды. Бұл көміртекті наноқұрылымдардың қолдануға кең мүмкіндіктерді ашып жатыр. Сонымен қатар, осы жұмыста графиттың наноұнтағы толтырғыштар ретінде полимерлерге енгізіліп, композит материалдардың физико-механикалық қасиеттері эксперименталды зерттеулердің нәтижелерінде келтірілген.

Түйін сөздер: графен, радиациялық түрлендіру, композитті материалдар, ақаулар, электрондармен сәулелендіру, Раман спектроскопиясы.

**РАДИАЦИОННАЯ
МОДИФИКАЦИЯ
ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР
И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИ-
ЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ
КОМПОЗИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ
НА ИХ ОСНОВЕ****Введение**

Многие трудности, связанные с использованием графена исходят из его довольно закрытой электронной структуры. Это приводит к слабому взаимодействию между поверхностью графена и атомами многих потенциально выгодных матричных материалов. Гидрофобность и химическая инертность графена обусловлены сильными ковалентными sp^2 С-С связями по сравнению со слабым взаимодействием поверхностей этих наноструктур с атомами других веществ. Кроме того, слабые Ван-дер-Ваальсовы связи являются причиной легкого скольжения графеновых слоев между собой [1]. Все эти недостатки сокращают применимость этого материала as-grown. Для преодоления этих недостатков предлагается функционализировать получаемый графен такими методами, как радиационная модификация.

Так называемые “мостиковые” радиационные дефекты в малослойном графене могут существенно улучшить способность к связыванию поверхности графена с атомами многих веществ, представляющих интерес, в частности, с металлическими материалами за счет производства дополнительных прочных ковалентных связей.

Графеновые структуры рассматриваются как перспективные материалы для широкого круга будущих технологий, связанных с производством новых композиционных материалов, как хранителей и носителей водорода для водородной энергетики, электронных устройств, электрических источников, в частности, литий-ионных источников питания [2-4]. В некоторых практических применениях устройств на основе графеновых структур могут быть подвергнуты облучению быстрыми частицами (например, в космическом пространстве или ядерных технологиях), которые приведут к некоторым изменениям их свойств. К тому же, контроль дефектов и их расположение в упорядоченных структурах позволяет производить подготовку новых на основе графена материалов с новыми свойствами. Поэтому принципиально важно исследовать дефекты и установить точный характер нарушения. Таким образом, изучение свойств графеновых структур после облучения

является перспективной и необходимой областью исследования.

Компьютерное моделирование и расчеты

Очень часто разработка и изучение новых наноструктур и наноматериалов затруднены размерами объектов [5]. В связи с этим, важную роль играет компьютерное моделирование исследуемых объектов. В таких ситуациях только компьютерная модель наноструктуры и расчеты позволяют получить более или менее достоверный широкий набор характеристик для различных внешних условий и типов воздействий, например механических напряжений, деформации, радиационного воздействия, химических взаимодействий на уровне функционализации наноструктуры.

Компьютерное моделирование и расчеты, представленные в работе, были выполнены с помощью метода молекулярной динамики. Все атомные конфигурации дефектов были получены с использованием процедуры оптимизации энергии.

На рисунке 1 можно увидеть сложную конфигурацию дефектов, которые были получены

на FLG (few-layer graphene). Этот тип дефекта называется мостиковый дефект [6]. Существенной особенностью дефекта является то, что два графеновых листа соединены прочной ковалентной связью за счет мостикового дефекта.

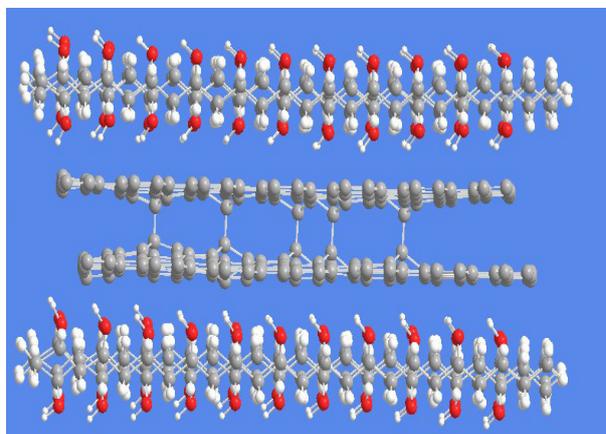


Рисунок 1 – Компьютерная модель композита «полимер -FLG с мостиковыми дефектами» белые шары – атомы водорода, красные шары – атомы кислорода, серые шары – атомы углерода

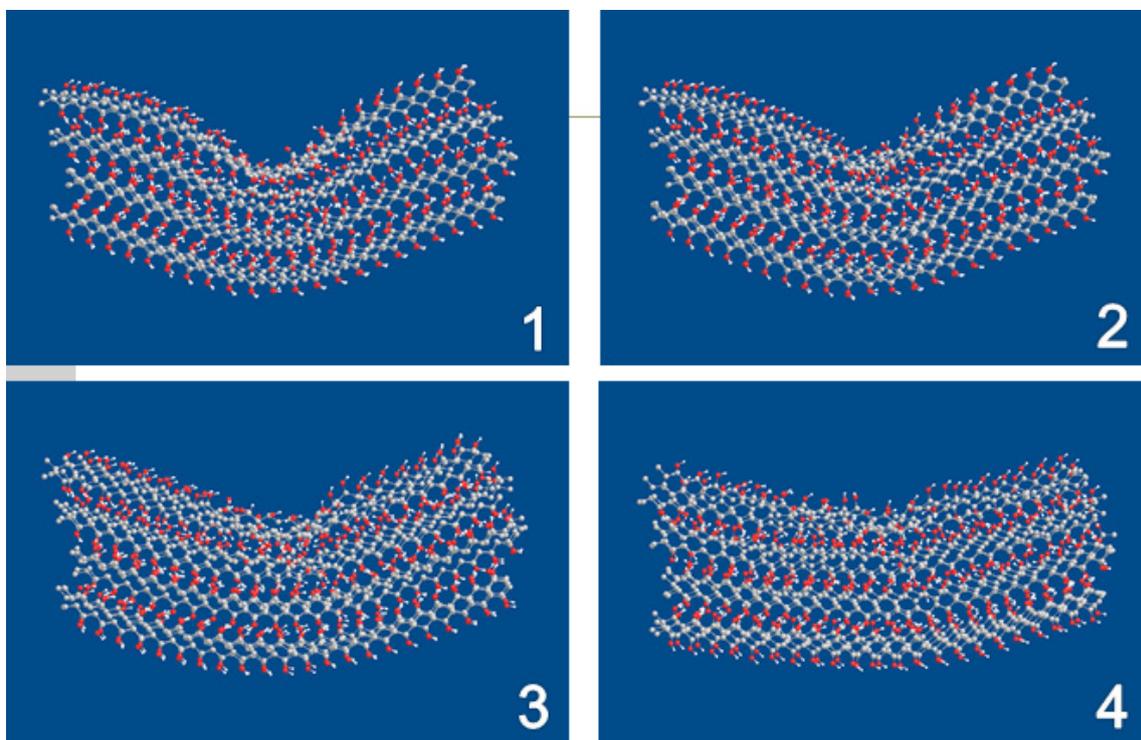


Рисунок 2 – Этапы релаксации деформации модели полимера ПВС

На различных компьютерных моделях была приложена нагрузка и наблюдалось восстановление моделей. Например, на рисунке 2 наглядно продемонстрирован процесс релаксации полимера ПВС после его деформации. Полимер восстановился только частично в результате расчета системы методом молекулярной динамики.

Далее была промоделирована система композита ПВС – FLG. К ней также была приложена нагрузка и проведен процесс минимизации энергии. Было отмечено, что композит, имеющий «сэндвич» структуру, релаксирует после деформации полностью и намного быстрее, чем сам полимер (рисунок 3).

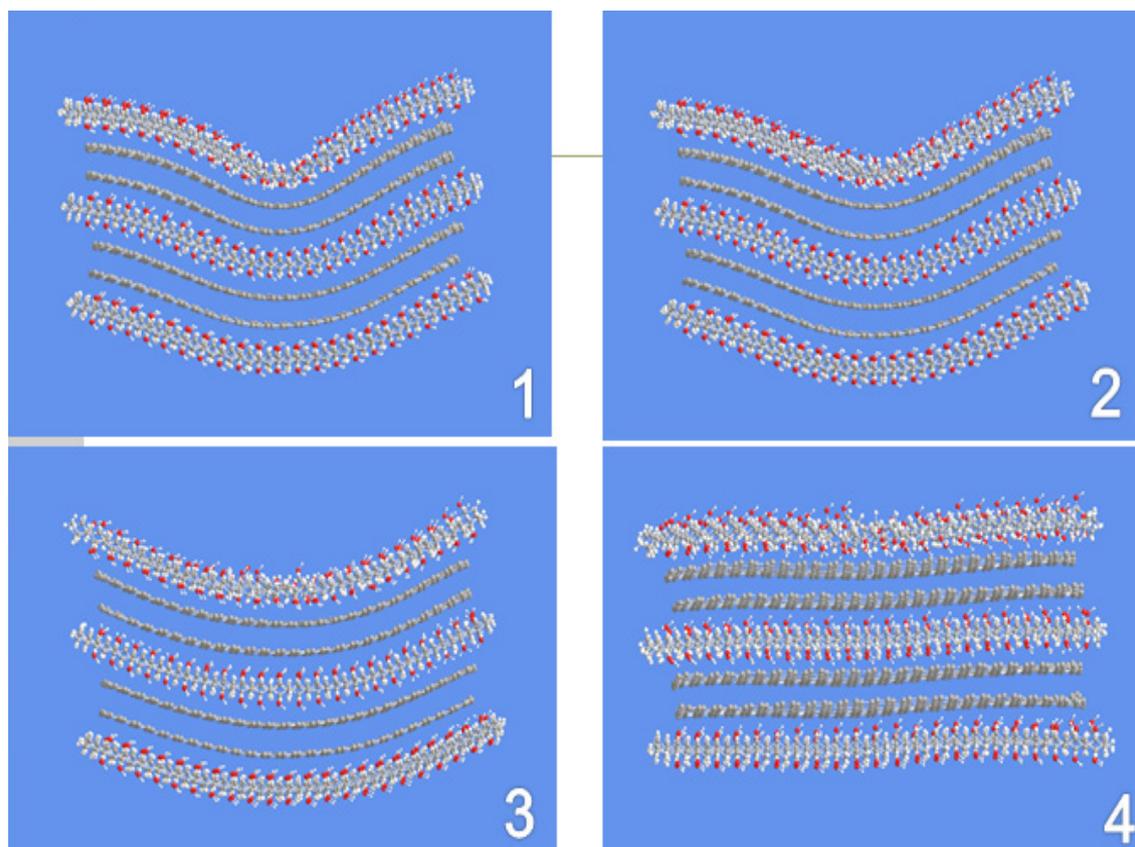


Рисунок 3 – Этапы релаксации деформации модели композита ПВС- FLG

На рисунке 4 представлена компьютерная модель композита с «сэндвич» структурой, где в качестве матрицы выступает полимер ПВС, а в качестве наполнителя облученный FLG с мостиковыми дефектами.

Было установлено, что после деформирования композита с мостиковыми дефектами система композита «полимер – облученный FLG» восстанавливается полностью. Таким образом, можно предположить, что мостиковые дефекты, препятствуя скольжению графеновых слоев, улучшают механические свойства FLG и всего композита в целом.

На рисунке 5 представлены графики изменения потенциальной энергии со време-

нем полимера, композита «ПВС – FLG» и композита «ПВС – FLG с мостиковыми дефектами» после снятия нагрузки вызвавшей деформацию.

Изменение потенциальной энергии полимера ПВС от времени является нестабильным, как показано на рисунке 5. Зависимости потенциальной энергии от времени композитов существенно отличаются от характера поведения полимера. Важно отметить, что потенциальная энергия композита «ПВС –FLG с мостиковыми дефектами» изменяется практически линейно. Это связано с тем, что мостиковые дефекты, упрочняя слои графена между собой, делают всю систему намного жестче.

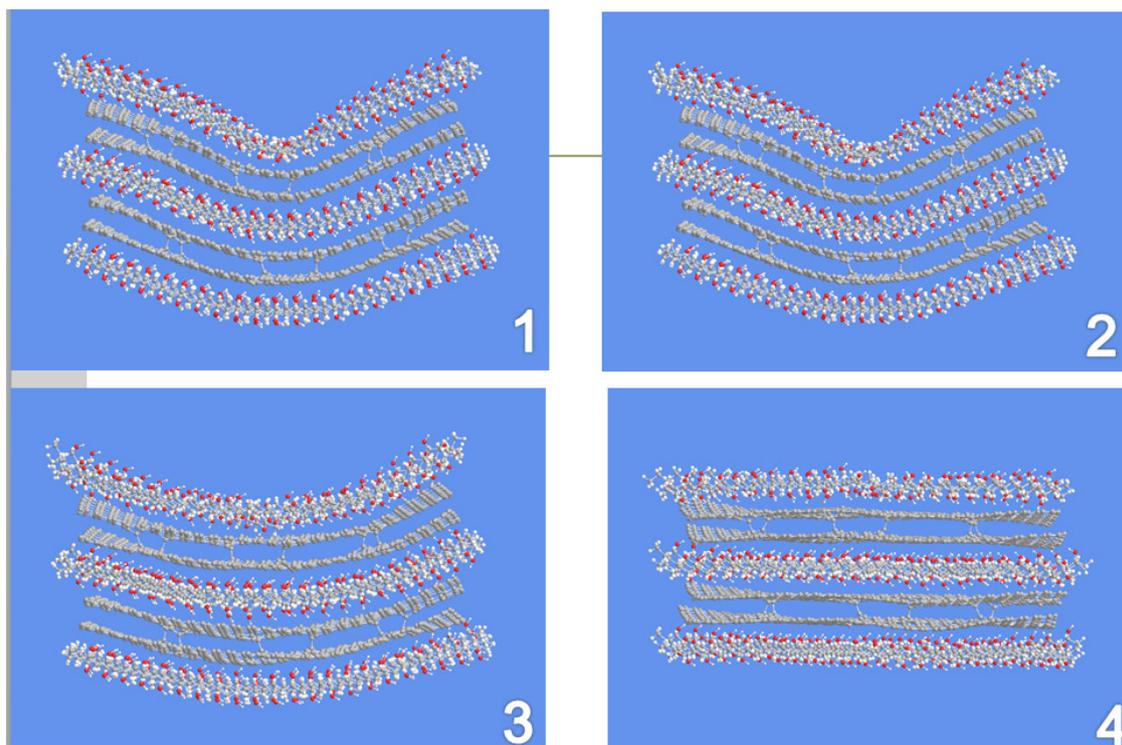


Рисунок 4 – Компьютерная модель релаксации деформации композита ПВС-FLG с мостиковыми дефектами

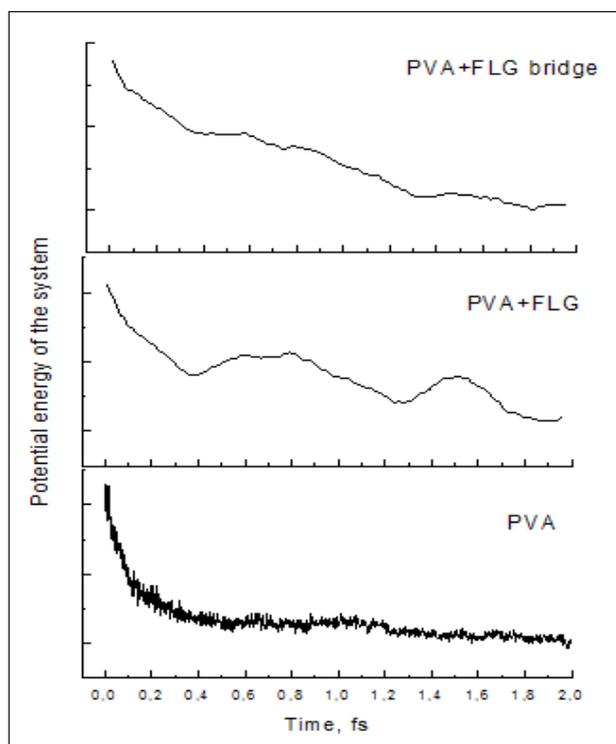


Рисунок 5 – Графики зависимости потенциальной энергии от времени ПВС, композита «ПВС – FLG», композита «ПВС –FLG с мостиковыми дефектами» после снятия нагрузки

Результаты экспериментов

В рамках данной работы был проведен ряд экспериментов по получению графена и малослойного графена. Все образцы были отобраны с помощью оптической микроскопии (Leica DM6000) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (NT-MDT NTegra Spectra). На рисунке 6 показана оптическая микрофотография образца полученного графена.

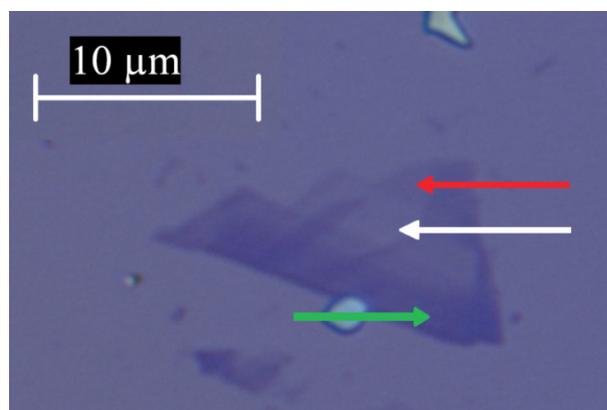


Рисунок 6 – Типичная оптическая микрофотография графена (белая стрелка), малослойного графена (красная) и графита (зеленая) на SiO_2 подложке

В ходе выполнения работы был проведен ряд исследований по функционализации графеновых структур путем радиационной модификации электронным пучком. Образец был облучен на электронном микроскопе со следующими режимами облучения: $D=5.37 \cdot 10^{17} \text{ e/cm}^2$, $HV=15 \text{ kV}$, $P=3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. После облучения образец был охарактеризован Раман спектроскопией, которая показала существенное изменение спектра образца после облучения. На рисунке 7 представлены Рамановские спектры исходного и облученного графена.

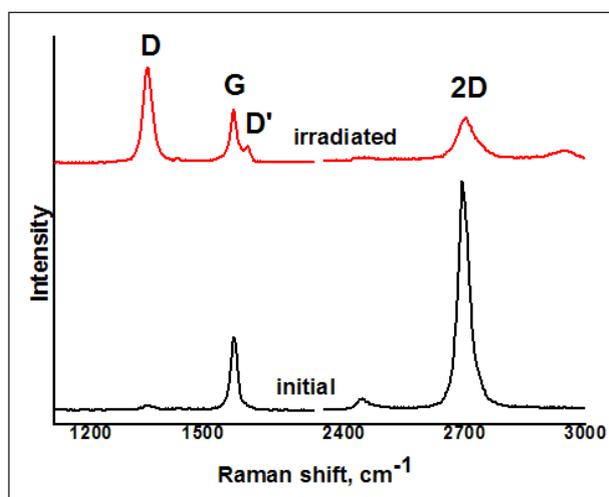


Рисунок 7 – Рамановский спектр графена на SiO₂ до и после облучения с энергией 15 кэВ

На рисунке 7, отчетливо выделяются дополнительные пики D и D', которые свидетельствуют о появлении определенного типа дефектов, в частности вакансий и мостиковых дефектов. В данном случае также стоит отметить появление ступеньки D' рядом с пиком G. Мы интерпретируем этот результат как признак возможного наличия различного рода мостиковых радиационных дефектов [5].

Следующие испытания производились на малослойном графене. На рисунке 8 показаны Рамановские спектры исходного и облученного малослойного графена.

В ходе экспериментов было выявлено, что при воздействии на графен и малослойный графен лазером (при изучении Рамановских спектров), наблюдается изменение интенсивности дефектных пиков D и D'.

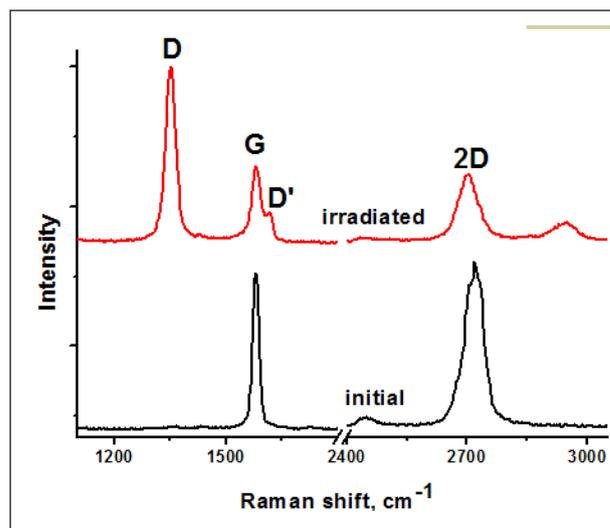


Рисунок 8 – Рамановский спектр FLG на SiO₂ до и после облучения с энергией 15 кэВ

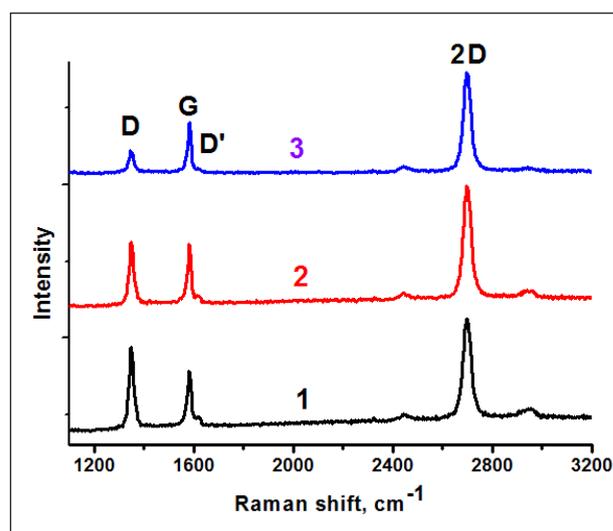


Рисунок 9 – Эволюция Раман спектра облученного графена под действием лазерного освещения

На рисунке 9 видно изменение спектров комбинационного рассеяния облученного графена при освещении лазером длиной волны 473 нм. Этот эффект мы интерпретируем как частичное восстановление дефектной структуры графена под действием лазера. Таким образом, во всех экспериментах была использована спектроскопия комбинационного рассеяния света в качестве основного метода выявления структурных изменений.

Была проведена серия облучения образцов нанопорошка графита, бомбардированных азотом методом ионного травления. Образцы были исследованы спектроскопией комбинационного рассеяния света (рисунок 10).

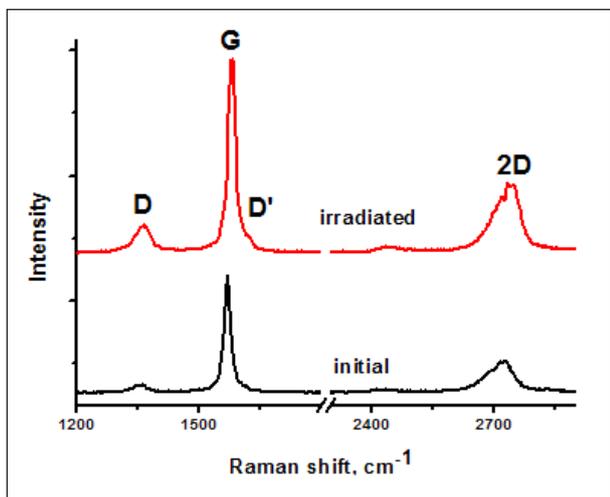


Рисунок 10 – Рамановские спектры нанопорошка графита до и после облучения N⁺. Спектры комбинационного рассеяния света показали появление дефектных пиков D и D’

Обсуждение результатов

Компьютерным моделированием предсказано, что включение облученных графеновых структур в полимерную матрицу позволяет улучшить механические свойства композитов. Мостиковые дефекты могут связать воедино элементы наноструктур (листы из нескольких слоев графена и трубки в MWCNTs), что делает их намного жестче. В данной работе экспериментально доказано, что использование облученного нанопорошка графита, бомбардированного азотом (NPGirN), в качестве наполнителя в полимерной матрице, позволяет повысить твердость материала. Были приготовлены полимерные композиты с концентрациями наполнителя 5 и 10% нанопорошка графита. На рисунке 11 представлены значения микротвердости по Виккерсу полимера и композитов.

Было установлено, что микротвердость полученного композита с наполнителем из облученного азотом нанопорошка графита увеличивается на 42% по сравнению с необлученным наполнителем из нанопорошка графита даже при малом добавлении наполнителя.

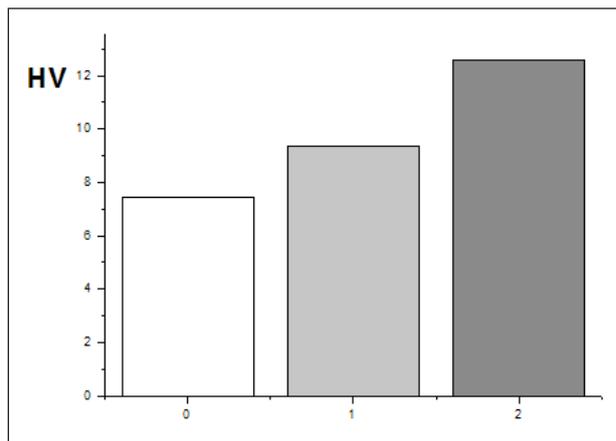


Рисунок 11 – Гистограмма измерений микротвердости 0 – PVC, 1 – PVC+NPG (5%), 2 – PVC+NPGirN (5%)

Заключение

В данной работе проведено экспериментальное изучение влияния облучения на структуру и свойства графена, а также созданных на основе графеноподобных структур композитных материалов. Было выявлено, что возможна контролируемая модификация свойств графена, что имеет важное значение для его предлагаемых электронных приложений. В данной работе было выяснено, что также возможно частичное восстановление дефектной структуры графена под действием лазерного освещения.

Облучение проводилось различными способами: бомбардировкой азотом и облучение электронами в сканирующем электронном микроскопе.

С помощью компьютерного моделирования графеновых структур было установлено, что при облучении электронным пучком, возможно формирование мостиковых дефектов в структуре малослойного графена, которые препятствуют скольжению между слоями, что открывает широкие возможности применения данных углеродных наноструктур.

Представленные результаты дают основание полагать, что облучение вызывает структурные дефекты в графене и малослойном графене при различных энергиях.

Таким образом, графен с ‘‘мостиковыми’’ радиационными дефектами, обладая исключительно благоприятным сочетанием физических и механических характеристик с малой плотностью, способен придать материалам новые физико-механические свойства.

Литература

- 1 Rajatendu Sengupta, Mithun Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, Anil K. Bhowmick. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – Vol. 36. – P.638–670.
- 2 Yoo J.J., Balakrishnan K., Huang J., Meunier V., Sumpter B.G., Srivastava A., Conway M., Mohana A.L. Reddy, Yu J., Vajtai R. Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11. – P.1423–1427.
- 3 Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu A., Jang B.Z. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density // *Nano Lett.* – 2010. – Vol.10(12). – P.4863–4868.
- 4 Lian P.C., Zhu X.F., Liang S.Z., Li Z., Yang W.S., Wang H.H. Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol.55. – P.3909–3914.
- 5 Ilyin A.M. Computer simulation of radiation defects in graphene and relative structures, in: J.R. Gong (Ed.), *Graphene Simulation*, InTech, 2011. – P. 39–52.
- 6 Ilyin A.M., Beall G.W., Tsyganov I.A. Simulation and Study of Bridge-Like Radiation Defects in the Carbon Nano-Structures // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2010. – Vol.7(10). – P.2004–2007.

References

- 1 R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick, *Progress in Polymer Science*, 36, 638–670. (2011)
- 2 J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B.G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A.L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai, *Nano Letters*, 11, 1423–1427, (2011).
- 3 C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B.Z. Jang, *Nano Lett.*, 10(12), 4863–4868, (2010).
- 4 P.C. Lian, X.F. Zhu, S.Z. Liang, Z. Li, W.S. Yang, H.H. Wang, *Electrochimica Acta*, 55, 3909–3914, (2010).
- 5 A.M. Ilyin. Computer simulation of radiation defects in graphene and relative structures, in: J.R. Gong (Ed.), *Graphene Simulation*, InTech, 2011, pp. 39–52.
- 6 A.M. Ilyin, G.W. Beall, I.A. Tsyganov, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 7(10), 2004–2007, (2010).