

УДК 538.9

А.М. Ильин^{1*}, Н.Р. Гусейнов¹, И.А. Цыганов², Р.Р. Немкаева², С.Б. Асанова²,
М.А. Асубаева, Э.Р. Мамлеев

Казахский национальный университет имени аль-Фараби. Казахстан, г. Алматы
Национальная нанолaborатория открытого типа. Казахстан, г. Алматы

*E-mail: ilyinar@mail.ru

Получение, функционализация и комплексное исследование графена и родственных структур

Аннотация. В работе представлены некоторые результаты теоретических (компьютерное моделирование) и экспериментальных (оптическая микроскопия, рамановская спектроскопия, электронная микроскопия) исследований графена, графана и родственных структур. Была отработана методика улучшения видимости графена, полученного микромеханическим отщеплением, на различных подложках при использовании некоторых возможностей оптического микроскопа. В работе сообщаются также результаты по получению и изучению т.н. графаноподобных материалов, которые образуются при обработке ультратонких слоев графита в электролитической ячейке.

Ключевые слова: графен, графан, графаноподобные материалы, оптическая микроскопия, рамановская спектроскопия.

Введение

Графен – это недавно полученный материал из атомов углерода, толщиной в один атомный слой, который обладает очень широким потенциалом возможных применений [1]. Графен может использоваться во многих сферах производства – от электроники до очистителей воды, от дисплеев до суперконденсаторов и автомобильных батарей. В последнее время большое внимание исследователей кроме самого графена привлекают и родственные структуры, в частности, «few layer» структуры, содержащие несколько графеновых слоев [2].

Недавно было произведено теоретическое рассмотрение возможностей упрочнения углеродных наноструктур путем создания мостиковых радиационных дефектов в ультратонких слоях графита с целью использования их в композитных материалах [3, 4]. В связи с этим объектами наших исследований были в частности и «few layer» фрагменты графена.

Кроме того, известно, что электронные и механические характеристики графена могут быть изменены в результате химической функционализации, то есть присоединения к графе-

ну каких-либо радикалов или функциональных групп, в частности водорода [5]. Такая модификация расширяет область возможных применений этого уникального материала. Недавно нашей исследовательской группой был предложен новый эффективный способ функционализации графена – гидрогенизация ультратонких слоев графита путем электролитической обработки [6]. Получаемые при этом графан и графаноподобные материалы обладают широким кругом потенциальных применений, в частности, представляют большой интерес как безопасные и емкие носители водорода для транспорта на водородном топливе.

Компьютерное моделирование.

В ходе работы были сконструированы компьютерные модели графена, графана и различных модификаций графаноподобных материалов. С помощью метода молекулярной динамики и DFT были рассчитаны некоторые свойства моделей исследуемых материалов. На рис.1 представлены построенные в ходе работы компьютерные модели исследуемых углеродных наноструктур.

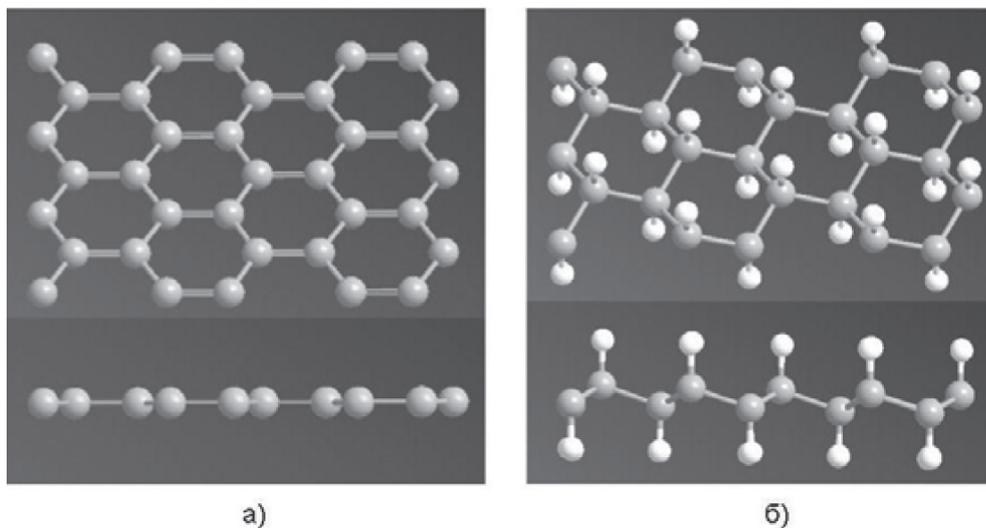


Рисунок 1 – Компьютерные модели а) графена, б) графана (конформация “chair”)

Эксперимент и результаты

На втором этапе работы проводилось изучение образцов графена и родственных структур (один и несколько слоев), которые были получены методом микромеханического отщепления. На сегодняшний день этот метод все еще остается наиболее распространенным и оптимальным в отношении качества электрических и структурных характеристик получаемых образцов.

В качестве подложек использовались стекло, кремний, оксид кремния. Кроме того, поскольку получаемые образцы предполагалось в дальнейшем изучать на электронном микроскопе и подвергнуть облучению электронным пучком (для создания радиационных дефектов), то были отработаны методики полировки медных подложек и высадки образцов графена на сетки для ТЕМ (Рис. 2).

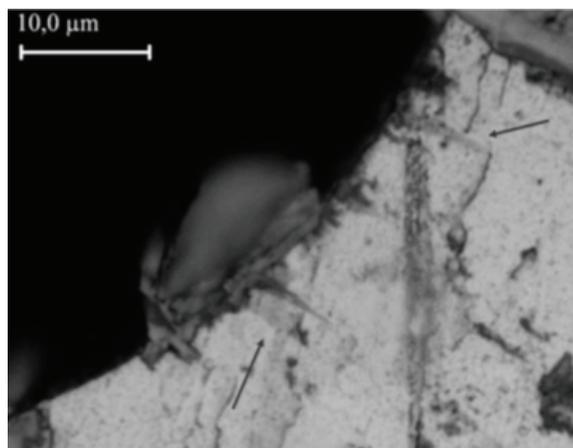
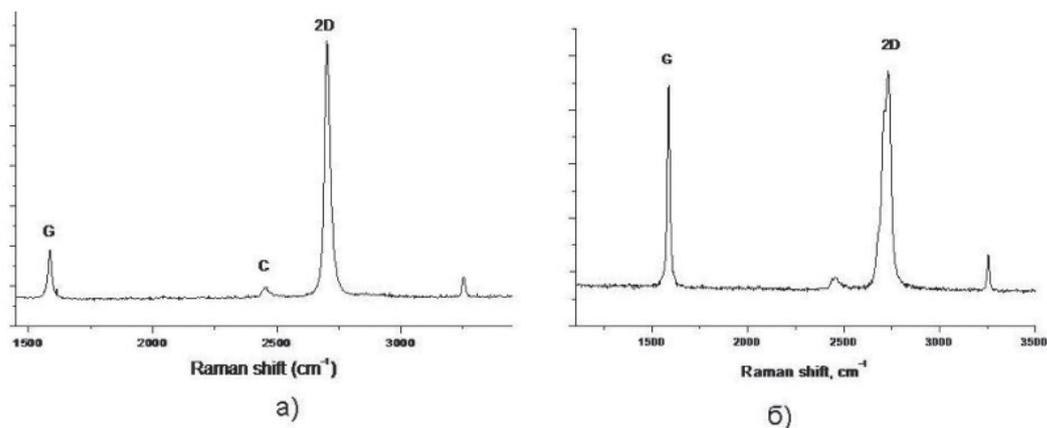


Рисунок 2 – Микрофотография ультратонких слоев графита на сетке для ТЕМ (оптический микроскоп Leica DM 6000M)

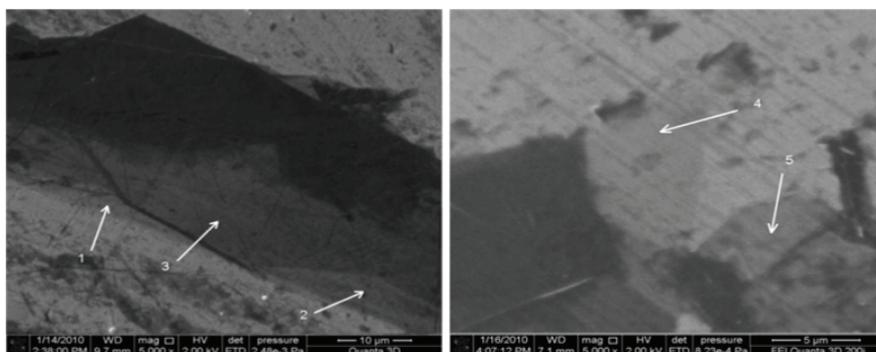
Обычно одним из первых этапов обнаружения и изучения получаемых образцов графена и ультратонких слоев графита является оптическая микроскопия. В связи с этим нами была разрабо-

тана методика улучшения видимости графена на различных подложках при использовании некоторых возможностей оптического микроскопа, в частности, метода цветового распределения.



Рамановский спектрометр NTegra Spectra, $\lambda=473$ нм.

Рисунок 3 – Рамановский спектр а) единичного графена, б) 3 слоя графена



Сканирующий электронный микроскоп Quanta 3D 200i.

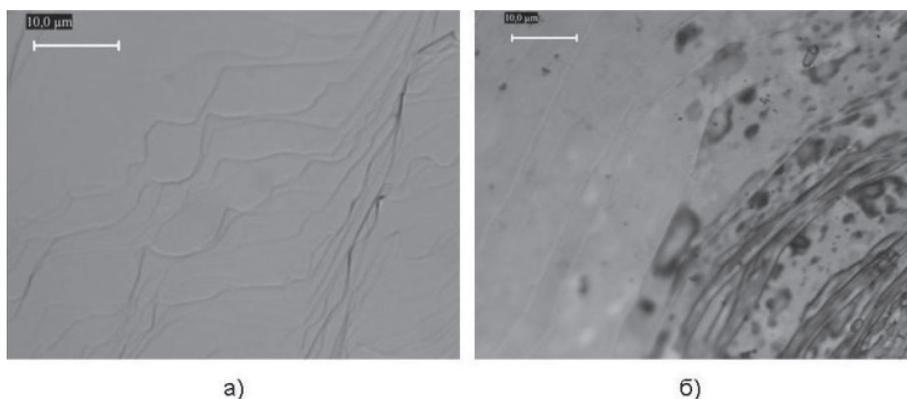
Рисунок 4 – СЭМ изображения нескольких слоев графена

На следующих этапах образцы исследовались методами рамановской спектроскопии и электронной микроскопии (Рис. 3, 4).

При изучении “few layer” фрагментов графена на сканирующем электронном микроскопе была разработана методика определения

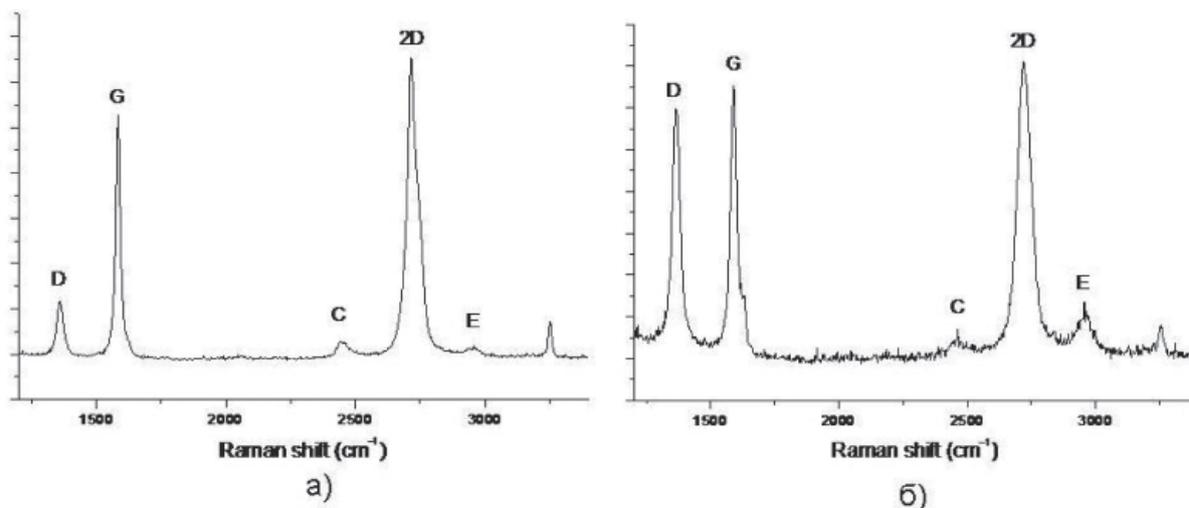
количества слоев графена по скачкообразному изменению интенсивности EDS данных от углерода, полученному в ходе энергодисперсионного анализа.

В работе проводилось получение и изучение т.н. графаноподобных материалов, которые об-



а) исходный и б) после гидрогенизации.

Рисунок 5 – Поверхность пиролитического графита



а) до обработки, б) после гидрогенизации в течение 15 мин.

Рисунок 6 – Рамановские спектры высокоориентированного пиролитического графита

разуются при обработке ультратонких слоев графита в электролитической ячейке.

Полученные в ходе эксперимента образцы графаноподобного материала отбирались и изучались с помощью оптической микроскопии и рамановской спектроскопии (рис. 5, 6).

Рамановские спектры указывают на значительные изменения в структуре графита (Рис.6). Значительно возрастает пик D, который отвечает за деформацию в sp^2 гибридизированных углеродных материалах. Предполагается, что это связано с процессами образования связей C-H, сопровождающимися увеличением вклада sp^3 конфигурации.

Заключение

Полученные результаты позволяют рассчитывать, на то, что метод электролитической гидрогенизации графита является эффективным и более экономичным по сравнению с известными ионно-плазменными методами [5], в частности, для возможных применений графановых материалов в водородной энергетике.

Литература

- 1 Novoselov K.S., Geim A.K. et al. // *Science* – 2004. – Vol. 306. – P. 666.
- 2 Aifantis K.A.; Dempsey J.P. // *Power Sources*. – 2005. – Vol. 143. – P.203-211.
- 3 Ilyin A.M. Computer simulation of radiation defects in graphene and relative structures / In *Graphene simulation*. Ed. J.R.Gong / Intech, 2011. – P. 39-52.
- 4 Ilyin A.M., Beall G.W. and Tsyganov I.A. Simulation and Study of Bridge-Like Radiation Defects in the Carbon Nano-Structures // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. – 2010. – Vol. 7, N 10. – P. 2004-2007.
- 5 Elias D.C., Nair R.R. et al. // *Science*. – 2009. – Vol. 323. – P.610.
- 6 Ilyin A.M., Tsyganov I.A, Nemkaeva R.R., Guseinov N.R. Computer simulation and experimental study of graphane-like nanostructures formed by electrolytic hydrogenation // *Physica E*. – 2011. – Vol. 43. – P.1262–1265.

А.М. Ильин, Н.Р. Гусейнов, И.А. Цыганов, Р.Р. Немкаева, С.Б. Асанова,
М.А. Асубаева, Э.Р. Мамлеев

Графен және ұқсас құрылымдарды алу, функционализация және кешенді зерттеу

Берілген жұмыста графен, графан және ұқсас құрылымдарды теориялық (компьютерлік модельдеу) және тәжірибелік (оптикалық микроскопия, раман спектроскопия, электрондық микроскопия) зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Микромеханикалық ажырату арқылы әртүрлі подложкалар бетінде алынған графен материалдарын оптикалық микроскопта көру әдісі жақсартылды. Зерттеу жұмысында графиттің ультражұқа қабаттарын электролиттік ұшықта өңдеу нәтижесінде қалыптасатын графан тәріздес материалдарды зерттеу бойынша нәтижелер келтірілген.

Түйін сөздер: графен, графан, графантәріздес материалдар, оптикалық микроскопия, раман спектроскопиясы.

A.M. Ilyin, N.R. Guseinov, I.A. Tsyganov, R.R. Nemkaeva, S.B. Asanova,
M.A. Asubaeva, E.R. Mamleev

Production, fictionalization and integrated study of graphene and relative structures

A certain results of theoretical (computer simulation) and experimental (optical microscopy, Raman spectroscopy, electron microscopy) study of graphene, graphane and relative structures are performed in the work. Was developed a method of mechanically exfoliated graphene visibility improvement on the different substrates. In the work it is also reported the results of production and study of graphane-like materials, which are formed under electrolytic cell treatment of ultrathin graphite layers.

Keywords: graphene, graphane, graphane like materials, optical microscopy, Raman spectroscopy.