

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНҒАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ PHYSICS OF THE CONDENSED MATTER

УДК 539.23, 541.1

Р.Х. Джанабекова, Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

*Институт молекулярной нанофотоники;
Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Казахстан
(E-mail: rumiya_j@mail.ru)*

Исследование физико-химических свойств монослоев оксида графена, допированного азотом

В работе представлены результаты исследования поведения пленок допированного азотом (NGO) оксида графена, сформированных на границе раздела вода–воздух. Получены кривые зависимости поверхностного натяжения пленок от занимаемой площади. Показано, что поведение монослоя оксида графена, допированного азотом, схоже с поведением ленгмюровской пленки однослойного оксида графена. Исследована стабильность монослоев азотсодержащего оксида графена. Изучение стабильности ленгмюровской пленки показало, что монослой NGO в различных фазовых состояниях стабилен. При измерении кривых гистерезиса сжатия и расширения монослоя обнаружено, что количество циклов сжатия пленки практически не влияет на площадь пленки в жидко-растянутом состоянии. Для монослоя, находящегося в жидко-конденсированном состоянии, повторное сжатие ведет к уменьшению площади пленки. На основании полученных результатов можно судить о том, что допированный азотом оксид графена образует на поверхности воды стабильный монослой и может быть использован для получения пленок по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

Ключевые слова: допированный азотом оксид графена, фазовое состояние, монослой, метод Ленгмюра-Блоджетт, гистерезис сжатия и расширения.

В последнее десятилетие огромной популярностью в научном мире пользуется графен — двумерный углеродный материал с атомами, расположенными в гексагональной решетке. Уникальные физические свойства графена (высокая площадь поверхности, превосходная проводимость, механическая прочность, прозрачность в видимой области спектра и т.д.) делают его весьма перспективным для применения в различных областях науки и техники, таких как электроника, энергетика, биотехнология и т.п.

Наряду с самим графеном большой интерес вызывают его производные: оксид графена; восстановленный оксид графена; графен, допированный азотом. Теоретические [1, 2] и экспериментальные [3–5] исследования показывают, что легирование графена открывает новые возможности для физики и химии этого уникального материала.

Очень часто для практического применения требуется получение однослойных или многослойных структур. Такие требования могут быть эффективно реализованы с применением технологии Ленгмюра-Блоджетт. Данная технология позволяет контролировать толщину пленки и получать структуры, в которых молекулы упакованы определенным образом. В настоящее время имеется ряд работ, в которых метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) был использован для получения однослойных пленок на основе оксида графена [6–9] и поверхностно-активных производных оксида графена [10].

В представленной работе приведены результаты исследования физико-химических свойств монослоев оксида графена, допированного азотом (NGO), на границе раздела вода/воздух с целью исследования возможности применения ЛБ технологии для приготовления тонких твердых пленок на твердых подложках. До настоящего времени исследования по получению и изучению свойств монослоев NGO не проводились.

Для приготовления пленок графена использованы дисперсии оксида графена, допированного азотом (N-doped graphene oxide, Sigma Aldrich, концентрация 1 мг/мл) в воде. Поскольку вода является неподходящим растворителем для распределения вещества на поверхности воды, то в водный рас-

твор был добавлен диметилформаид (ДМФ) так, чтобы соотношение растворителей было 3:1 (ДМФ:вода). Приготовленный раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Полученная дисперсная система является устойчивой достаточно длительное время (около недели).

Размер частиц графена в растворах определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer nano (Malvern). Измерения распределения размеров частиц в дисперсии показали, что большая часть частиц NGO имеет диаметр от 450 до 600 нм (около 70%). Остальные 30% частиц имеют размер около 350 нм и 825–950 нм (рис. 1).

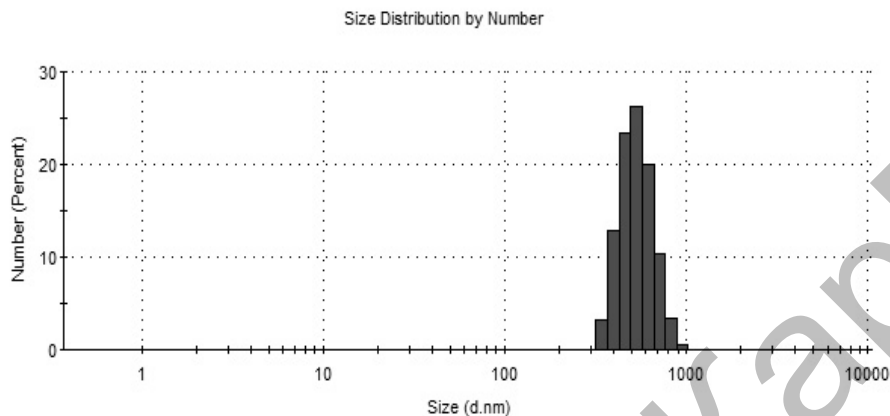


Рисунок 1. Распределение размеров частиц NGO в дисперсии после обработки ультразвуком

При повторных измерениях, проведенных через 1 час после диспергирования, размер частиц увеличился до 650–660 нм, что свидетельствует об агрегации NGO в растворе.

Исследуемые монослои формировали на поверхности раздела фаз вода–воздух методом растекания из раствора в ванне Ленгмюра-Блоджетт (KSV NIMA Medium). В качестве субфазы использована деионизованная вода, очищенная при помощи системы очистки воды AquaMax. Удельное сопротивление воды равно 18,2 МΩ/см. Поверхностное натяжение воды составляет 72,8 мН/м при pH = 5,6 и температуре 22 °С.

Зависимость поверхностного натяжения от площади (π – A изотерма), занимаемой пленкой, на поверхности водной субфазы является важной характеристикой монослоя [11, 12]. По π – A изотерме составляется представление о состоянии ленгмюровской пленки и, соответственно, подбираются оптимальные условия (объем наносимого раствора, давление монослоя), необходимые для переноса вещества на твердую подложку.

Для изучения состояния монослоя на поверхность воды были нанесены разные объемы раствора NGO. Скорость движения барьеров при сжатии пленок составляла 5 мм/мин. На рисунке 2 представлены измеренные изотермы сжатия монослоев NGO.

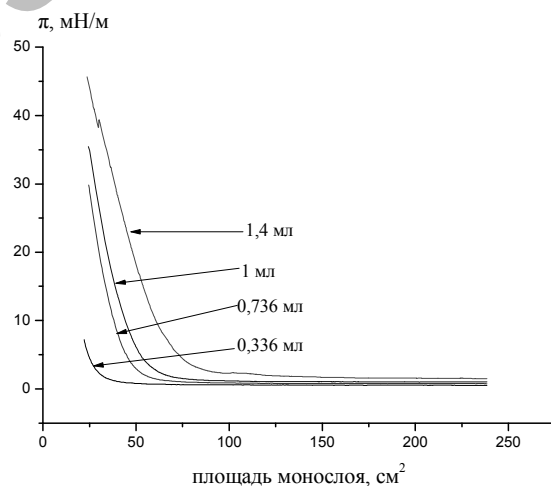


Рисунок 2. Изотермы сжатия монослоев NGO на поверхности субфазы, сформированные из разного количества нанесенной дисперсии

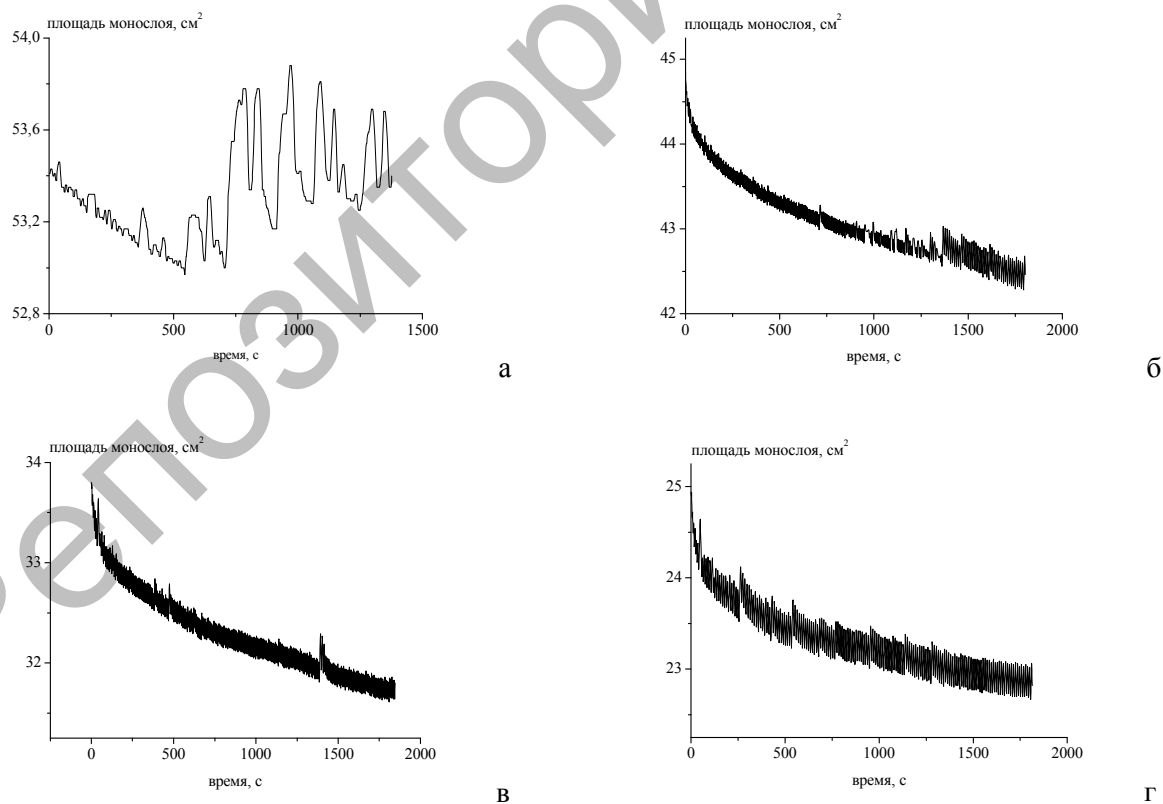
Изотермы, полученные для NGO, по форме повторяют изотермы для однослойного оксида графена (SLGO) [9]. При сжатии монослой длительное время находится в газообразной фазе [11] (приблизительно до 2 мН/м), независимо от количества нанесенного вещества. При давлениях от 2 до 8 мН/м наблюдается жидкая фаза, от 8 мН/м и выше — жидко-конденсированная фаза. Как и в случае монослоев SLGO, для всех объемов нанесенных растворов NGO коллапса пленок не наблюдается. Отсутствие коллапса для монослоя NGO, как и для однослойного оксида графена, объясняется возможностью «чешуек» NGO образовывать складки и заворачиваться по краям при соприкосновении друг с другом. Исходя из визуальных наблюдений за монослоем NGO можно сказать, что образующаяся пленка на поверхности субфазы «островковая» и более «жесткая и ломкая» по сравнению с монослоем однослойного оксида графена.

По полученным π -A изотермам можно судить о том, что для переноса монослоя на твердую поверхность желательно поддерживать давление не ниже 8 мН/м и для получения жидко-конденсированного монослоя на поверхность ванны Ленгмюра-Блоджетт требуется наносить не менее 0,7 мл дисперсного раствора NGO.

Стабильность монослоев, которая выражает возможность поддержания необходимой плотности пленки во время переноса, является также важной характеристикой любого из веществ, используемых в ЛБ технологии [13–15].

Устойчивость ленгмюровских пленок NGO на поверхности раздела фаз вода–воздух исследовалась методом слежения за площадью монослоя в течение 30 минут при постоянном поверхностном давлении. Поскольку, как было показано выше, монослои азотированного оксида графена находятся в разных фазовых состояниях на поверхности субфазы, то были выбраны следующие значения поверхностного давления: 5, 10, 20 и 35 мН/м. При $\pi = 5$ мН/м монослой находится в жидкой фазе, а при давлениях от 10 мН/м и выше — в жидко-конденсированной фазе.

Кроме того, вторым методом изучения стабильности ленгмюровских пленок является метод регистрации изменения поверхностного давления с течением времени.



а – 5 мН/м; б – 10 мН/м; в – 20 мН/м; г – 35 мН/м

Рисунок 3. Изменения площади монослоя NGO с течением времени при постоянном поверхностном давлении

Монослои были сформированы из указанной выше дисперсии. После нанесения раствора на водную поверхность перед сжатием пленки выдерживали 30 минут для испарения растворителя с поверхности субфазы и установления термодинамического равновесия на границе раздела. Скорость движения барьеров составляла 5 мм/мин, наблюдение проводили в течение 30 минут.

На рисунке 3 представлены результаты наблюдения за изменением площади монослоя с течением времени при постоянном поверхностном давлении. Как видно из рисунка, при $\pi = 5$ мН/м в первые десять минут эксперимента площадь монослоя уменьшается (приблизительно на $0,4 \text{ см}^2$), далее площадь колеблется около среднего значения. При 10 мН/м площадь поверхности монослоя уменьшается приблизительно на 2 см^2 . При этом колебания значений поверхностного давления не превышают 0,04 мН/м (в среднем — не более 0,02 мН/м), 0,1 мН/м и 0,2 мН/м для значений $\pi = 5, 10, 20$ и 35 мН/м соответственно (рис. 4). Полученные данные свидетельствуют о высокой стабильности исследуемых монослоев [13].

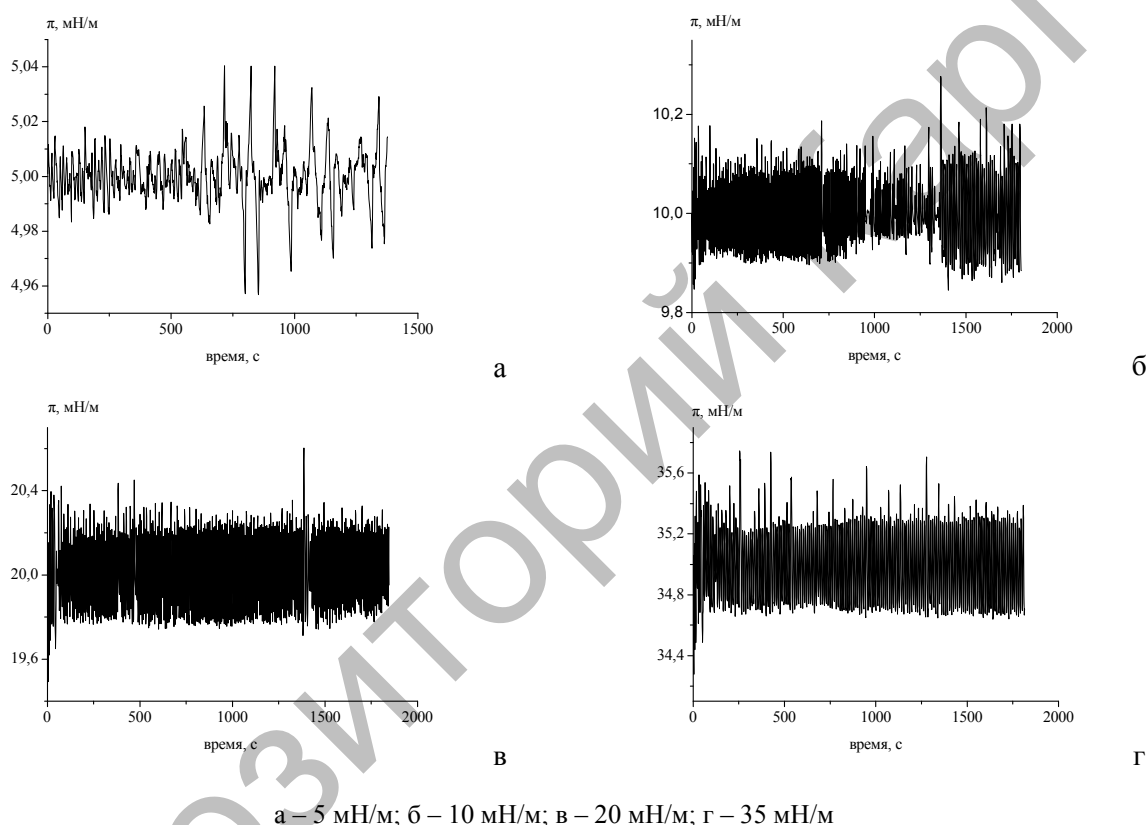


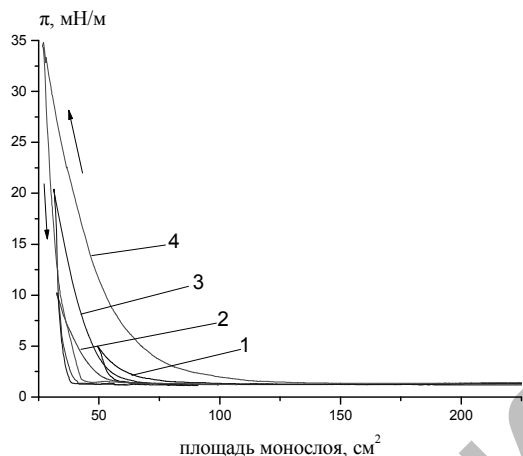
Рисунок 4. Изменения поверхностного давления монослоя NGO с течением времени при постоянной площади пленки

Также стабильность монослоев NGO была изучена с помощью измерения кривых гистерезиса. Для измерений на поверхность субфазы было нанесено одинаковое количество дисперсии NGO, равное 1,2 мл. Результаты измерений показаны на рисунке 5. Стрелками указаны направления увеличения/уменьшения поверхностного давления при поступательном и обратном движении подвижного барьера в ленгмюровской ванне.

Как видно из рисунка, рост всех кривых начинается при различных площадях монослоя. Однако часть кривых, описывающих цикл декомпрессии монослоя, совпадает почти для всех исследуемых пленок. Как видно из рисунка 5, после сжатия до 5 мН/м монослой NGO имеет площадь, равную $55 \pm 0,5 \text{ см}^2$. При сжатии пленки NGO до более высокого значения поверхностного давления площадь монослоя практически одинакова и равна $36 \pm 1 \text{ см}^2$.

Площадь монослоев была определена путем проведения касательной к соответствующему значению π исследуемой кривой и ее экстраполяции на ось абсцисс. Наблюдаемая разница в площади монослоев кривых 1 и 2–4 рисунка 5 может быть объяснена различием фазовых состояний пленки.

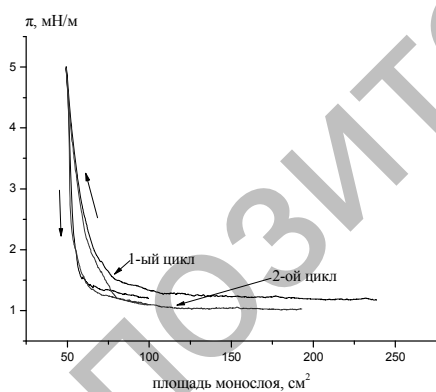
Далее было проведено исследование влияния количества циклов сжатия монослоев на их стабильность. Так, в работе [16] показано, что при неоднократном сжатии монослоя можно добиться необходимой плотности частиц в пленке, что, в свою очередь, влияет на структурные и оптические свойства графеновых пленок.



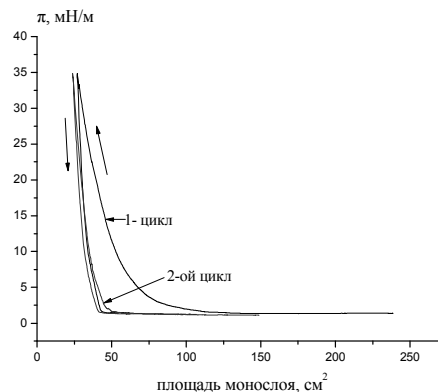
1 – 5 мН/м; 2 – 10 мН/м; 3 – 20 мН/м; 4 – 35 мН/м

Рисунок 5. Кривые гистерезиса сжатия монослоев NGO при различных значениях поверхностного давления

На рисунке 6 представлены кривые гистерезиса двукратного сжатия монослоев NGO до значений поверхностного давления: 5 и 35 мН/м. Данные, полученные при последующем сжатии лэнгмюровской пленки, совпадают с кривыми 2-го цикла.



а



б

Рисунок 6. Кривые гистерезиса двукратного сжатия монослоев NGO при поверхностных давлениях, равных: (а) — 5 мН/м и (б) — 35 мН/м

Из рисунка 6 (а) видно, что количество циклов сжатия практически не влияет на площадь монослоя в жидко-растянутом состоянии, а значит, и расстояние между частицами азотированного оксида графена остается неизменным. Для монослоя, находящегося в жидко-конденсированном состоянии (рис. 6 (б)), повторное сжатие ведет к уменьшению площади пленки. Это значит, что частицы NGO находятся в состоянии равновесия с окружающей субфазой и друг с другом, следовательно, пленка стабильна и может быть перенесена на твердые подложки.

Таким образом, исследованы физико-химические свойства монослоев NGO на поверхности раздела фаз вода–воздух. Из изотерм сжатия установлено, что в диапазоне давлений от 0 до 2 мН/мм монослой находится преимущественно в газообразном состоянии. При дальнейшем сжатии пленки про-

исходит сближение частиц, и монослой переходит в жидкое состояние. Изучение стабильности лэнгмюровской пленки NGO показало, что монослой в различных фазовых состояниях стабилен.

При измерении кривых гистерезиса сжатия монослоя обнаружено, что количество циклов сжатия пленки практически не влияет на площадь пленки в жидко-растянутом состоянии, значит, и состояние между частицами азотированного оксида графена остается неизменным. Для монослоя, находящегося в жидко-конденсированном состоянии, повторное сжатие ведет к уменьшению площади пленки. При этом частицы NGO находятся в состоянии равновесия с субфазой и друг с другом, что также подтверждает стабильность исследуемых монослоев. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологии получения твердых графеновых пленок для нужд фотовольтаики, молекулярной электроники и в сенсорике.

Список литературы

- 1 Li Y.F., Zhou Z., Shen P.W., Chen Z.F. Spin Gapless Semiconductor–Metal–Half-Metal Properties in Nitrogen-Doped Zigzag Graphene Nanoribbons // *ACS Nano*. — 2009. — Vol. 3. — P. 1952–1958.
- 2 Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I. Chemical Functionalization of Graphene with Defects // *Nano Lett.* — 2008. — Vol. 8. — P. 4373–4379.
- 3 Wang X.R., Li X.L., Zhang L., Yoon Y., Weber P.K., Wang H.L., Guo J., Dai H.J. N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia // *Science*. — 2009. — Vol. 324. — P. 768–771.
- 4 Panchakarla L.S., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A., Krishnamurthy H.R., Waghmare U.V., Rao C.N.R. Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene // *Adv. Mater.* — 2009. — Vol. 21. — P. 4726–4730.
- 5 Shao Y., Zhang Sh., Engelhard M.H., Li G., Shao G. et al. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications // *J. Mater. Chem.* — 2010. — Vol. 20. — P. 7491–7496.
- 6 Zheng Q., Hing Ip W., Lin X., Yousefi N., Yeung K.K. Transparent conductive films consisting of ultralarge graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly // *ACS NANO*. — 2011. — Vol. 5 (7). — P. 6039–6051.
- 7 Sutar D.S., Narayanam P.K., Singh G., Botcha D.V., Talwar S.S., Srinivasa R.S. Spectroscopic studies of large sheets of graphene oxide and reduced graphene oxide monolayers prepared by Langmuir – Blodgett technique // *Thin Solid Films*. — 2012. — Vol. 520. — P. 5991–5996.
- 8 Cote L.J., Kim F., Huang J.X. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131. — P. 1043–1049.
- 9 Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. Study of graphene oxide solid films prepared by Langmuir-Blodgett technology // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* — 2016. — № 7 (1). — P. 65–70.
- 10 Gao Y., Chen X., Xu H., et al. Highly-efficient fabrication of nanoscrolls from functionalized graphene oxide by Langmuir-Blodgett method // *Carbon*. — 2010. — Vol. 48. — P. 4475–4482.
- 11 Адамсон А.А. Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 161 с.
- 12 Блинов Л.М. Физические свойства и применение лэнгмюровских моно- и мультимолекулярных структур // *Успехи химии*. — 1983. — Т. 52. — Вып. 8. — С. 1263–1300.
- 13 Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // *Успехи химии*. — 1994. — Т. 63. — № 1. — С. 5–7.
- 14 Арсланов В.В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт. Политиофены // *Успехи химии*. — 2000. — Т. 69. — № 10. — С. 963–980.
- 15 Ibrayev N., Kudaibergenov S. Fluorescing behavior of thin solid films based on polyelectrolyte-surfactant complex and dye molecules // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2013. — Vol. 129 (1). — P. 289–295.
- 16 Миронов Е.П., Квачева Л.Д., Червонобродов С.П., Плотников Г.С., Букреева Т.В. Исследование поведения частиц восстановленной окиси графена на поверхности раздела вода/воздух // *ВМУ. Серия 3*. — 2013. — № 6. — С. 7–10.

Р.Х. Джанабекова, Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

Азот енгізілген графен оксиді моноқабаттарының физика-химиялық қасиеттерін зерттеу

Мақалада су-ауа бөлігі шекарасында азот енгізілген графен оксиді (NGO) қабыршақтарын зерттеу нәтижелері көрсетілді. Орын алған аудандағы қабыршақтардың беттік керілуінің тәуелділік қисықтары алынған. NGO моноқабатының бірқабатты графен оксиді Ленгмюр қабыршақтарымен ұқсас екені айқындалды. Құрамында азот бар графен оксиді моноқабаттарының тұрақтылығы зерттелді. Ленгмюр қабыршақтарының тұрақтылығын зерттеу нәтижесінде әр түрлі фазалық күйлерде NGO моноқабаты тұрақты екені анықталды. Моноқабаттарды қысу және кеңейту гистерезис қисықтарын өлшеу нәтижесінде қабыршақты қысу циклдар саны созылыңқы сұйық күйдегі қабыршақтың ауданына әсер етпейтіні белгілі болды. Сұйық конденсирленген күйде орналасқан қабыршақ үшін қайтадан қысу қабыршақтың ауданының кішіреюіне әкеледі. Алынған нәтижелердің негізінде NGO су бетінде тұрақты моноқабат құрайтыны және Ленгмюр-Блоджетт технологиясы бойынша қабыршақтарды алуда қолданылатыны жайлы тұжырым жасауға болады.

Кілт сөздер: азот енгізілген графен оксиді, фазалық күй, моноқабат, Ленгмюр-Блоджетт әдісі, қысу және кеңейту гистерезисі.

R.H. Dzhanabekova, E.V. Seliverstova, N.Kh. Ibrayev

The investigation of the physicochemical properties of the monolayers oxide doped with nitrogen

The paper presents the results of research of behavior of films of the graphene oxide, doped with nitrogen (NGO) formed at the interface water-air. The curves of dependence of surface tension of the films on the occupied area were obtained. It is shown that the behavior of the monolayer of the graphene oxide, doped with nitrogen, similar to the behavior of Langmuir films of the single-layer graphene oxide. The stability of the monolayers of the nitrogen-containing graphene oxide was investigated. The study of the stability of the Langmuir films showed that the NGO monolayer in different phase states is stable. In the measurement of the hysteresis curves of compression and expansion of the monolayer is found that the number of cycles of compression of the film does not affect the size of the film in the liquid-extended state. For monolayer in the liquid condensed state, repeated compression leads to a decrease in the area of film. Based on the obtained results, we can conclude that graphene oxide doped with nitrogen forms a stable monolayer on water surface and can be used to produce films by the Langmuir-Blodgett technology.

Keywords: nitrogen-doped graphene oxide, phase state, a monolayer, a Langmuir-Blodgett method, the hysteresis of the compression and expansion.

References

- 1 Li Y.F., Zhou Z., Shen P.W., Chen Z.F. *ACS Nano*, 2009, 3, p. 1952–1958.
- 2 Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I. *Nano Lett.*, 2008, 8, p. 4373–4379.
- 3 Wang X.R., Li X.L., Zhang L., Yoon Y., Weber P.K., Wang H.L., Guo J., Dai H.J. *Science*, 2009, 324, p. 768–771.
- 4 Panchakarla L.S., Subrahmanyam K.S. Govindaraj A., Krishnamurthy H.R., Waghmare U.V., Rao C.N.R. *Adv. Mater.*, 2009, 21, p. 4726–4730.
- 5 Shao Y., Zhang Sh., Engelhard M.H., Li G., Shao G. et al. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, p. 7491–7496.
- 6 Zheng Q., Hing Ip W., Lin X., Yousefi N., Yeung K.K. *ACS NANO*, 2011, 5 (7), p. 6039–6051.
- 7 Sutar D.S., Narayanam P.K., Singh G., Botcha D.V., Talwar S.S., Srinivasa R.S. *Thin Solid Films*, 2012, 520, p. 5991–5996.
- 8 Cote L.J., Kim F., Huang J.X. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, p. 1043–1049.
- 9 Seliverstova E.V., Ibrayev N.Kh., Dzhanabekova R.Kh. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2016, 7 (1), p. 65–70.
- 10 Gao Y., Chen X., Xu H. et al. *Carbon*, 2010, 48, p. 4475–4482.
- 11 Adamson A.A. *Physical chemistry of surfaces*, Moscow: Mir, 1979, 161 p.
- 12 Blinov L.M. *Russian Chemical Reviews*, 1983, 52, 8, p. 1263–1300.
- 13 Arslanov V.V. *Russian Chemical Reviews*, 1994, 63, 1, p. 5–7.
- 14 Arslanov V.V. *Russian Chemical Reviews*, 2000, 69, 10, p. 963–980.
- 15 Ibrayev N., Kudaibergenov S. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 129 (1), p. 289–295.
- 16 Mironov E.P., Kvacheva L.D., Chervonobrodov S.P., Plotnikov G.S., Bukreeva T.V. *Moscow University Physics Bulletin*, 2013, 6, p. 7–10.