

УДК 544.653.3

## ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ КАТОДНОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ГРАФИТА

© 2024 г. Е. А. Грушевский<sup>1</sup>, Н. Г. Савинский<sup>1</sup>, В. И. Бачурин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Ярославский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Физико-технологического института имени К.А. Валиева Российской академии наук”, Ярославль, Россия

\*E-mail: vibachurin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Разработана технология катодной электрохимической эксфолиации графита, сопровождаемой плазменным разрядом напряжением 200 В постоянного тока, в водном растворе различных электролитов. Метод катодной электрохимической эксфолиации графита зарекомендовал себя как перспективный экологичный промышленный метод получения нанографита с последующим измельчением ультразвуком в низкослойный графен (FLG). Катодная эксфолиация позволяет избирательно легировать нанографит атомами кислорода.

DOI: 10.31857/S0367676524040073, EDN: QIJUUS

### ВВЕДЕНИЕ

Внедрение чужеродных атомов в графеновую решетку, т.е. замещение определенной доли углерода атомами легирующей примеси, позволяет напрямую управлять электронной структурой графена [1]. Легирование графена атомами азота позволяет открыть запрещенную зону величиной до 5 эВ, таким образом расширяя возможности применения графена в электронике. Электрохимическая эксфолиация графита – это технология позволяющая формировать, как однослойный, малослойный 2–5 слоев, многослойный 5–10 слоев графен и более 10 слоев нанографит. Быстро растущее внимание привлекает N-графен, как не содержащий металлов электрокатализатор для топливных ячеек (FCs). Электрокаталитическая селективность N-графенового электрода была протестирована на электроокисление различных широко используемых молекул топлива, включая газообразный водород, глюкозу и метанол, причем N-графеновый электрод продемонстрировал более сильную и стабильную амперометрическую характеристику ORR, чем у катализатора Pt/C [2,3]. Другим интересным поведением при легировании графена заменой одного атома углерода на атом переходного металла (ПМ) является возникновение гибридации между 3d орбиталями атома ПМ и 2p орбиталями атомов углерода или азота, при этом спиновые магнитные моменты гетероядерных пар ПМ могут исчезать или уменьшаться, в зависимости от того, какой тип примеси ПМ находится

в паре [1]. Как упоминалось в более ранних работах [4–8], графены могут быть легированы, например, кислородом, в процессе электрохимического отслаивания графита с целью получения графеновых материалов, специфичных для определенной практической задачи. Изменяя условия эксфолиации, можно варьировать степень окисления продуктов эксфолиации графита, осуществляя процесс в окислительной или восстановительной среде. Интерес к катодному отслаиванию не случаен и обусловлен возможностью проведения процесса в восстановительной атмосфере.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катодную эксфолиацию проводили в двухэлектродной ячейке в водных растворах электролитов 0.2 М сульфата аммония, 0.3 м гидразинсульфата, гидразингидрата, гидроксиламин сульфата и их смесей. В качестве катода использовалась графитовая фольга “Graflex” RF толщиной 0.5 мм, в качестве анода – прессованная графитовая фольга толщиной 5 мм. Коммерческая графитовая фольга “Графлекс” (произведена в Российской Федерации) толщиной 0.5 мм, с содержанием углерода 99.5%, серы  $\leq 0.12$ , хлора  $\leq 50$  промилле, использовалась после сушки при 100°C в течение 5 ч. Источник постоянного тока создает потенциал 200 В на электродах, при погружении в электролит, плотность тока достигает более 30 А/см<sup>2</sup>, что, очевидно, приводит к мгновенному испарению воды, образованию парогазовой оболочки и плазменному разряду. Разряд имеет

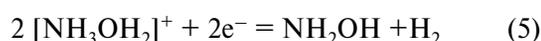
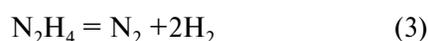
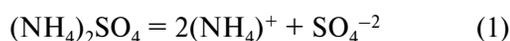
Таблица 1. Элементный состав продуктов катодного отслаивания.

№	C, ат. %	O, ат. %	S, ат. %	Условия эксфолиации
1	99.61	0.38		Исходная фольга
2	96.86	1.83	0.64	0.2М сульфата гидразина, 0.3М сульфата аммония
3	98.88	1.20	0.143	0.2 М гидразинсульфат
4	98.03	1.52	0.14	0.2М гидроксиламинсульфат

яркое свечение в приэлектродной области и звуковое сопровождение гидроакустической волны из-за кавитационных явлений в электролите. Расклинивающий эффект гидроакустических ударов по поверхности электродов дополняется проникновением катионов аммония и протонов, продуктов электролиза воды, в межслойное пространство графита под действием электрического поля. Исследование продуктов отслоения графита проводилось методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Quanta 3D200i, энергодисперсионного анализа Apollo X (AmetekInc.) для микро-рентгеновского спектрального анализа, Рамановской спектроскопии (спектрометр Enspetr R532 и инфракрасная Фурье-спектроскопия (спектрометр Перкин – Элмер), рентгеновской дифрактометрии ДРОН 3М.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

“Гостевые” катионы, а именно: протоны, аммониевые, гидразиниевые и гидразониевые, гидроксиламиний из водного раствора перемещаются под действием электрического поля в пространство между графеновыми плоскостями графитового катода. Катионы аммония (1), окисляясь, разлагаются до газообразного состояния (2), (3), разрывая и отслаивая частицы графена. Подобно аммиаку, гидроксиламин вступает в реакцию (4) с кислотами с образованием солей гидроксилamina, которые окисляются на катоде и разлагаются до газообразного состояния (5), (6):



Аналогично гидроксиламину наблюдается поведение солей гидразина  $[\text{N}_2\text{H}_5]^+ \text{HSO}_4^-$ :

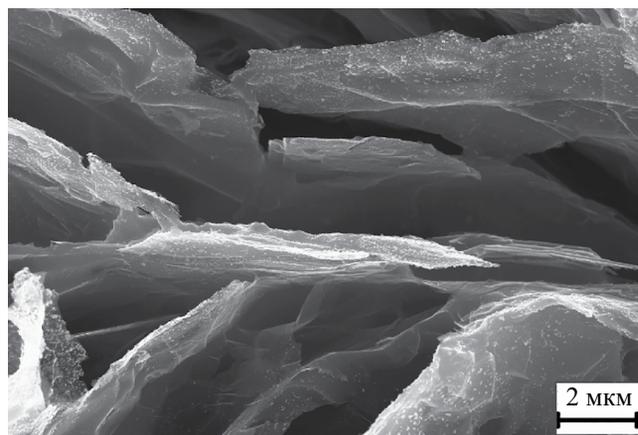


Рис. 1. СЭМ-изображение нанографита.



В отличие от анодной электрохимической эксфолиации [5], углеродные продукты в значительной степени не декорируются кислородом из-за минимального эффекта окисления гидроксил радикалами. Данные элементного состава образцов, выполненного методом энергодисперсионного анализа, представлены в табл. 1.

Анализ данных таблицы демонстрирует низкое содержание атомарных примесей кислорода и серы в порошках нанографита, что свидетельствует о довольно низкой степени его функционализации. Продукты эксфолиации образуют стабильную суспензию в растворе электролита до 9 мас. %. Отделение продуктов осуществляли путем фильтрации путем многократной промывки водой и изопропиловым спиртом от ионов электролита с последующей сушкой при 100°C в течение 12 ч. На рис. 1 показано СЭМ-изображение осадка суспензии нанографита, представляющего собой графеноподобные частицы с неровными краями и широким распределением поперечных размеров в диапазоне 5–50 микрон. На рис. 2 показаны ИК-спектры исходной фольги (внизу) и продукта отслаивания графита (вверху) в 0.3М растворе сульфата аммония и 0.2 гидразингидрата. Интенсивные полосы в области выше 3600 см<sup>-1</sup> связаны с колебаниями О-Н свободной воды, 3600–2700 см<sup>-1</sup> с О-Н

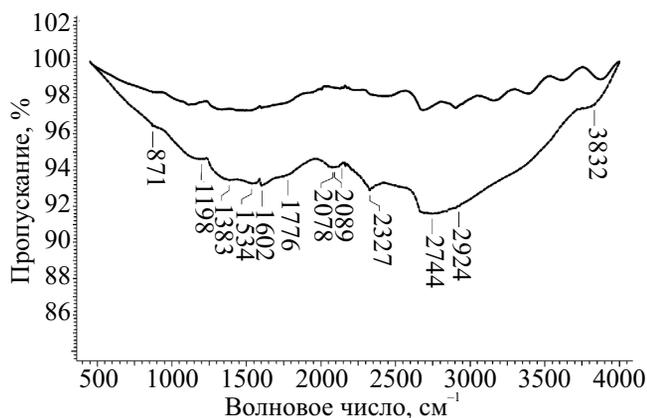


Рис. 2. ИК спектры исходной фольги (внизу) и продукта эксфолиации графита (вверху).

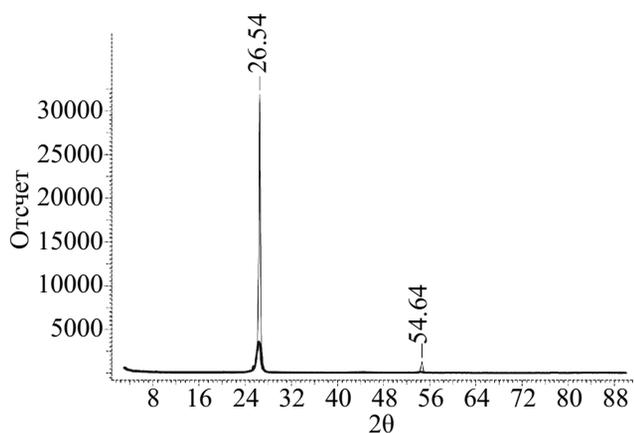


Рис. 3. Дифрактограмма исходной фольги (вверху) и продукта эксфолиации (внизу).

гидроксилсодержащими соединениями с межмолекулярными водородными связями, 1700–1660  $\text{см}^{-1}$  валентными колебаниями карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$ . К метиленовым фрагментам можно отнести ряд дополнительных полос:  $\text{CH}_2$ –2921  $\text{см}^{-1}$ , сульфонильные группы  $\text{SO}_2$ –1424  $\text{см}^{-1}$  [8]. Графит характеризуется теми же полосами поглощения, за исключением кислорода и сульфонила. На рис. 3 показаны дифрактограммы исходной фольги и продукта эксфолиации. Анализ порошковых образцов продуктов эксфолиации методом рентгеновской дифракции проводили с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра DRON3M. Межплоскостное расстояние  $d$  получается по формуле закона Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (8)$$

где  $n=2$  – порядок дифракции,  $\theta$  – угол Брэгга для гексагонального графитового пика (002),

а  $\lambda=0.154185$  нм – длина волны  $\text{CuK}\alpha_1$ . Средний размер когерентно дифрагирующих доменов  $L_c$  определяется по формуле Шеррера:

$$L_c = \frac{0.91}{\beta(\cos\theta)} \lambda. \quad (9)$$

Здесь  $\beta$  – скорректированная полная ширина в половине максимума пика (002). Чтобы определить  $\beta$ , мы используем следующую формулу:

$$\beta^2 = B^2 - b^2, \quad (10)$$

где  $B$  – FWHM пика (002) образца графита, а  $b$  – FWHM стандартного материала при том же угле дифракции. В расчетах учитывались как экспериментальные FWHM дифракционных пиков графита, так и корунда  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{NIST-1976a}$ , причем последний использовался в качестве нашего стандарта. Количество слоев  $N_c$  вдоль оси “с” определяется по формуле:

$$N_c = L_c/d(002). \quad (11)$$

Как отмечалось ранее [5], количество слоев кристаллитов  $N_c$ , определенное по формуле (11) вблизи пика  $2\theta \approx 260$ , содержащего как 2H (002), так и 3R (003), может содержать ошибки, которые трудно точно исправить. Тем не менее, абсолютно точно, что образцы как графитовой фольги, так и отслаивающихся образцов содержат десятки слоев графена и в их составе присутствуют как фазы 2H, так и фазы 3R. Исходя из классификации, предложенной редакционной коллегией журнала “Carbon”, образцы отслаивающегося графита, содержащие более 10 слоев, можно отнести к нанографитам. Определение, согласно методу [5], количества слоев графена в кристаллите по данным дифрактограммы составило 15. Это позволяет классифицировать продукт как нанографит. На рис. 4 показан спектр комбинационного рассеяния света фольги и продукта эксфолиации при длине волны 532 нм. Общеизвестно, что пик в диапазоне частот 1580  $\text{см}^{-1}$  связан с высокочастотным колебанием оптических фононов решетки E<sub>2g</sub> для графита и нанографитов, называемым G (графитовым) пиком. Этот пик, называемый G (от графита), наблюдается в спектре комбинационного рассеяния любого количества слоев графена при 1580  $\text{см}^{-1}$  и связан с плоскостью растяжения связей C–C углеродного скелета молекулы. Полоса спектров G – комбинационного рассеяния присутствует у всех углеродных структур гибридизации  $sp^2$ . Дефектные зоны атомов углерода  $sp^2$  наблюдаются как одиночный или мультипликативный пик с гибридизацией  $sp^3$  характеризуются мультипликативным пиком в области 1350  $\text{см}^{-1}$ , называемым D (неупорядоченный). Его присутствие вызвано режимом “дыхания”

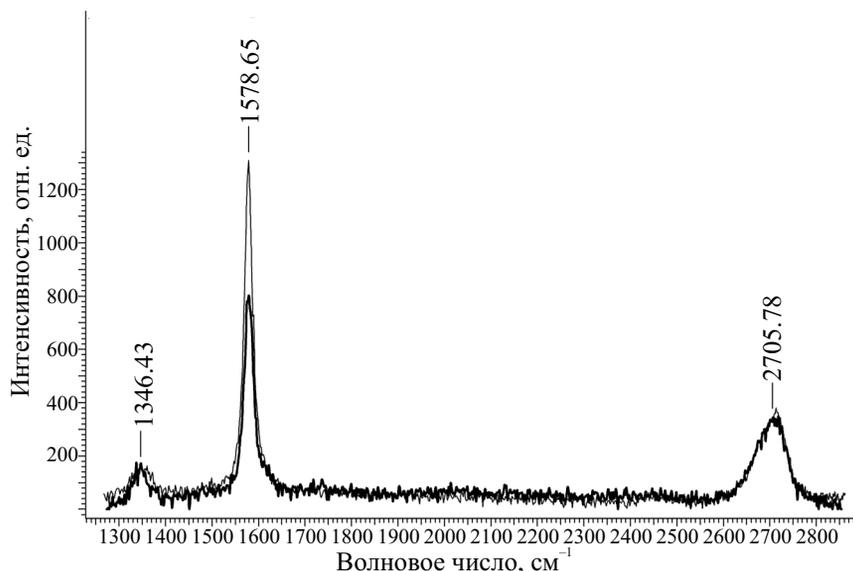


Рис. 4. КР спектр фольги (вверху) и продукта эксфолиации (внизу).

шестиатомного ароматического кольца  $A_{1g}$  и требует наличия дефекта для его активации в первой зоне Бриллюэна вблизи точки  $K$  или  $K_1$  [9]. Полоса 2D также определяется атомами углерода  $sp^2$  в виде одиночного пика или мультипликативной структуры в диапазоне  $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  [10]. Чувствительность 2D-пика к деталям структуры  $sp^2$  делает эту полосу мощным индикатором для определения количества слоев графена в пачке. Уравнение 12 [3] получено для определения плотности дефектов  $n_D$ , или, другими словами, расстояния между дефектами кристаллической решетки графена, в зависимости от энергии возбуждающего излучения, используемого в видимом диапазоне, где используется лазерное возбуждение в пересчете на длину волны в нм. Для лазера с длиной волны 532 нм плотность дефектов  $n_D$  может быть представлена уравнением (12). Для идеальной гексагональной решетки число атомов углерода определяется уравнением (13), если нормировать количество дефектов в уравнении (12) на  $n_C$ , можно получить концентрацию дефектов на квадратный микрон в миллионных долях. Отношение пиковых интенсивностей обозначается как  $I_D/I_G$  или  $I(D)/I(G)$ , в то время как соответствующее отношение интегральных интенсивностей, как  $A_D/A_G$  или  $A(D)/A(G)$ .

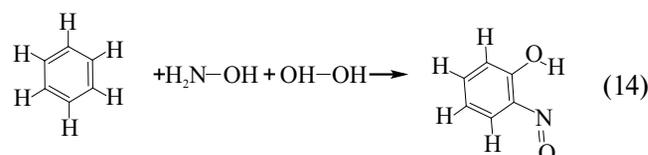
$$n_D = (2.4 \times 10^{22}) / \lambda_{\text{Laser}}^4 \times (I_D/I_G) \quad (12)$$

$$n_C = 3.82 \times 10^7 (\mu^{-2}). \quad (13)$$

Согласно [5], дефект  $n_D/n_C$ , выраженный в миллионных долях (промилле), представляет собой

незначительное значение в 18 промилле/ $\mu\text{км}^2$ , что характеризует процесс как низкодефектный. Известно, что при аналогичных условиях [11] продукты катодного отслаивания легируются азотом в количествах около 0.7 ат. % в виде производных пиридина и пиррола.

Почему же в условиях нашего эксперимента не происходит легирования продуктов азотом при катодном отслаивании. Ответ, вероятно, заключается в следующем: с точки зрения электронной структуры N-замещенные производные графена являются ароматическими структурами и замещение ароматического атома углерода на атом азота крайне невыгодно с энергетической точки зрения. Однако имеется исключение из правил – реакция Баудиша. В реакции Баудиша используют смесь гидроксиламина, пероксида водорода и солей меди реагент нитрозофенолы образуются непосредственно из ароматических соединений путем окисления – нитрозирования. Все компоненты присутствуют в нашей реакционной смеси, кроме катализатора солей меди.



Эта же схема приводит к нитрозированию фенолов, которые легко образуются при окислении графита при анодной эксфолиации. Таким образом можно прийти к выводу: прямое нуклеофильное замещение водорода у не активированного ароматического ядра должно идти через промежуточную

стадию формирования кислородных функциональных групп фенолов, карбониллов, кетонов, циклических эфиров. Так окисление и последующее замещение активированных ароматических и кислородных групп в оксиде графена при 800°C сульфатом аммония приводит к получению производных пиридина и пиррола [12]. Разница между эксфолиацией импульсным переменным током при  $\pm 150$  В заключается в том, что за катодной следует анодная фаза поляризации при, которой не образуется электролитическая плазма [12] и поверхность электрода подвергается воздействию активных промежуточных продуктов разложения воды, главным образом гидроксильных радикалов. Этот процесс приводит к украшению графита кислородсодержащими функциональными группами, способными к замещению на азот.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, электрохимическое катодное отслоение графита в водно-щелочных растворах электролитов при потенциале постоянного тока 200 В, приводящее к образованию электролитной плазмы, позволяет получить нанографит с низким процентом легирования кислородом и серой и низкой дефектностью.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ № FFNN-2022-0018. Некоторые экспериментальные результаты были получены с помощью оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asadov M.M., Mustafaeva S.H., Guseinova S.S., Lukichev V.F.* // Микроэлектроника. 2022. Т. 51. № 2. С. 125; *Asadov M.M., Mustafaeva S.N., Guseinova S.S. et al.* // Russ. Microelectron. 2022. V. 51. No 2. P. 83.
2. *Hu Y., Sun X.* // In: Advances in graphene science. M.: Intech Open, 2013. 177 p.
3. *Choi C.H., Chung M.W., Kwon H.C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 11. No. 1. P. 3694.
4. *Wang Z., Zhou X., Zhang J.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. No. 32. P. 14071.
5. *Grushevski E., Savelev D., Mazaletski L. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2086. Art. No. 012014.
6. *Савинский Н.Г., Мелесов Н.С., Паршин Е.О. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 887; *Savinsky N.G., Melesov N.S., Parshin E.O. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 6. P. 732.
7. *Савельев Д.Н., Грушевский Е.А., Савинский Н.Г. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 666; *Savelyev D.N., Grushevski E.A., Savinski N.G. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 667.
8. *Соловьев М.Е., Паухваргер А.Б., Савинский Н.Г., Иржак В.И.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 4. С. 677; *Solov'ev M.E., Rauhvarger A.B., Savinski N.G., Irzhak V.I.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. No. 4. P. 805.
9. *Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1313. Art. No. 012001.
10. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al.* // J. Surf. Inv. 2019. V. 13. No. 5. P. 802.
11. *Komarova N., Konev D., Kotkin A., Kochergin V. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. No. 30. P. 472.
12. *Siahkalroudi Z., Aghabarari B., Vaezi M. et al.* // Molec. Catalysis. 2021. V. 502. No. 2. Art. No. 111372.

## The process of electrolyte-plasma cathode exfoliation of graphite

E. A. Grushevski<sup>1</sup>, N. G. Savinski<sup>1</sup>, V. I. Bachurin<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Valiev Institute of Physics and Technology of the Russian Academy of Sciences, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, 150007 Russia

\*e-mail: vibachurin@mail.ru

We discussed the development of cathodic electrochemical exfoliation of graphite, accompanied by a plasma discharge with a voltage of 200V DC, in an aqueous solution of various electrolytes. The method of cathodic electrochemical exfoliation of graphite has established itself as a promising eco-friendly industrial method for producing nanographite with subsequent grinding by ultrasound into low-layer graphene (FLG). Cathodic exfoliation allows selective doping of nanographite oxygen atoms.