

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.В. ЛУНИНА:
ИЗБРАННЫЕ РАБОТЫ УЧЕНИКОВ И КОЛЛЕГ

УДК 544.022;542.06

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ
ФРАГМЕНТОВ НА ИХ МОРФОЛОГИЮ, СТРУКТУРУ И ДЕФЕКТНОСТЬ

© 2021 г. С. А. Черняк^{a,*}, Д. Н. Столбов^{a,b}, К. И. Маслаков^a, С. В. Максимов^a,
О. Я. Исайкина^a, С. В. Савилов^a

^a Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

^b Ивановский государственный университет, Научно-исследовательский институт наноматериалов,
Иваново, 153025, Россия

*e-mail: chernyak.msu@gmail.com

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Исследовано влияние условий синтеза и введения гетероатомов в малослойные графитовые фрагменты на их структуру и морфологию на основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии. Установлено, что допирование азотом формирует дефекты внутри графеновых слоев, в то время как добавка кремния, напротив, провоцирует их искривление и образование межслоевых дефектов. Повышение температуры синтеза приводит к уменьшению дефектности материала за счет графитизации и увеличения числа слоев.

Ключевые слова: графеноподобные углеродные наноматериалы, синтез, малослойные графитовые фрагменты, методы спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и электронной микроскопии

DOI: 10.31857/S0044453721030109

Графеноподобные углеродные наноматериалы (УНМ) привлекают внимание исследователей всего мира благодаря своему многообразию, возможности модификации структуры, а также уникальным свойствам — легкости, механической прочности, электро- и теплопроводности, химической инертности. Графеновые слои формируют множество различных наноструктур, начиная от 0D (фуллерены, углеродные квантовые точки) вплоть до 3D (графеновые пены, композиты). Наиболее массово производимыми и исследуемыми УНМ в данный момент являются углеродные нанотрубки (УНТ) и графен. УНТ впервые обнаружены в продуктах пиролиза СО еще в середине XX века [1], а затем выделены и охарактеризованные методом просвечивающей электронной микроскопии в 1990 году [2]. Получение графена методом окислительного расщепления графита также известно уже давно [3], а свойства однослойного графена подробно описаны в начале XXI века [4]. В настоящее время существует множество работ по синтезу и исследованию свойств материалов с промежуточной структурой между графитом и графеном: углеродные наноленты, нанохлопы, нанокамеры и т.д. [5–7]. Эти систе-

мы обладают перспективными характеристиками для использования в электрохимии, катализе, биохимии и т.д. [8–10]. Среди таких структур можно выделить малослойные графитовые фрагменты (МГФ) — частицы размером менее 50–100 нм и толщиной в несколько графеновых слоев [11]. Обнаружено, что за счет малого размера, возможности гетерозамещения и наличия дефектов МГФ демонстрируют многообещающие характеристики при использовании в качестве электродных материалов устройств хранения энергии и носителей для катализаторов [12, 13].

КР-спектроскопия является широко распространенным методом исследования дефектности УНМ. Как правило, в спектрах графитоподобных систем выделяют основные линии G и D (D1), соответствующие деформационным E_{2g} и валентным A_{1g} колебаниям углеродных атомов в графеновых листах [14–16]. Первая является основной линией графитовых структур, а вторая появляется при нарушении симметрии графеновой решетки за счет краевых атомов углерода или при введении гетероатомов. Вместе с тем, математический анализ области 800–2000 см^{-1} позволяет выделить ряд компонент, отвечающих различным де-

Таблица 1. Условия синтеза МГФ

Прекурсор	T, °C	τ, мин	Шифр
Гексан	700	15	Г-700-15
Гексан	800	15	Г-800-15
Гексан	900	15	Г-900-15
Гексан	800	30	Г-800-30
Ацетонитрил	800	15	А-800-15
Гексан + тетраметилсилан	800	30	Т-800-30

фектным примесям или нарушением в структуре материала: линия D4 при $\sim 1150\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ соответствует наличию аморфного углерода, полиеновых/полифениленовых фрагментов, полоса D3 при $\sim 1500\text{ см}^{-1}$, как правило, относится как к полиеновым/полифениленовым фрагментам и аморфному углероду, так и к межслоевым дефектам графитовых систем; наконец, линия D2 или D' является спутником линии D1 и соответствует появлению малых графеновых кластеров или дефектам на поверхностных слоях [17, 18].

В данной работе проведено исследование по выявлению закономерностей влияния условий синтеза МГФ и их гетерозамещенных аналогов на морфологию и структурные особенности материала по данным электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии КР в области $800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления носителя для синтеза МГФ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х.ч.”, “Вектон”) растворяли в дистиллированной воде и прикапывали водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“ч.д.а.”, “Химреактив”). Получаемую взвесь оксалата магния перемешивали с помощью механической мешалки, затем отфильтровывали и промывали изопропиловым спиртом (“х.ч.”, “СпиртМед”). После процесса фильтрации сушили 24 ч при 110°C (сушильный шкаф “Binder”). Далее полученный порошок отжигали в печи при 500°C в течение 5 ч, затем при 600°C в течение 1 ч (печь муфельная “Технотерм”) для получения темплата оксида магния.

Синтез МГФ проводили в реакторе, который представляет собой кварцевую трубу диаметром 50 мм, помещенную в трубчатую печь (“Carbolite TZF 12/100/900”). На дно реактора помещали кварцевую пластинку с темплатом и нагревали в течение 1 ч 30 мин в токе азота (200 мл/мин, 99.98%, НИИКМ) до требуемой температуры. При проведении синтеза ток азота с объемной скоростью потока 1000 мл/мин пропускали через склянку Дрекселя, содержащую прекурсор или смесь прекурсоров, после чего полученный про-

дукт охлаждали в токе азота до 100°C , а затем на воздухе до комнатной температуры. Условия синтезов представлены в таблице 1.

Очистку полученных углеродных наноматериалов от примесей MgO осуществляли кипячением в концентрированной соляной кислоте (“х.ч.”, “Мета-хим”) образцов в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, в течение суток при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Далее промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH при помощи тefлоновой фильтровальной воронки с мембранным фильтром (диаметр пор 0.2 мкм), соединенной с колбой Бунзена, подключенной к вакуумному насосу. После сушили при температуре 110°C .

Спектры РФЭС регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, UK). Использовали монохроматическое рентгеновское излучение AlK_α (1486.7 эВ). Энергия пропускания — 160 эВ (обзорный), 40 эВ (спектры высокого разрешения). Электронные микрофотографии образцов получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100F/Cs (JEOL, Япония). Исследование морфологии материалов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (ускоряющее напряжение $20\text{--}25\text{ кВ}$). Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на микроскопе-спектрометре LabRam HR800 UV (Horiba Jobin Yvon) в диапазоне волновых чисел от 0 до 3500 см^{-1} . Использовали аргоновый лазер мощностью 5 мВт , длина волны возбуждения 514.5 нм , линза Olympus 50-кратного увеличения. Спектры для каждого образца получали в 5 точках. Участок КР спектров образцов от 800 до 2000 см^{-1} раскладывали на компоненты D1, D3, D4, G в программе OriginLab, используя функции Гаусса и псевдо-Войта [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микрофотографии СЭМ полученных образцов представлены на рис. 1. Все материалы представляют собой агломераты наночастиц, имеющие форму многогранников с ровными или закругленными краями. Таким образом, серьезных морфологических отличий между образцами не обнаружено, и можно заключить, что на макроуровне условия синтеза не сильно влияют на структуру МГФ.

Для определения структурных особенностей образцов на микроуровне проводили их анализ методом ПЭМ, и в этом случае замечены гораздо более серьезные отличия. Так, частицы в образце Г-700-15 имели аморфную природу по сравнению с остальными материалами (рис. 2а). Это свидетельствует о том, что температура 700°C недостаточна для графитизации материала. При этом в

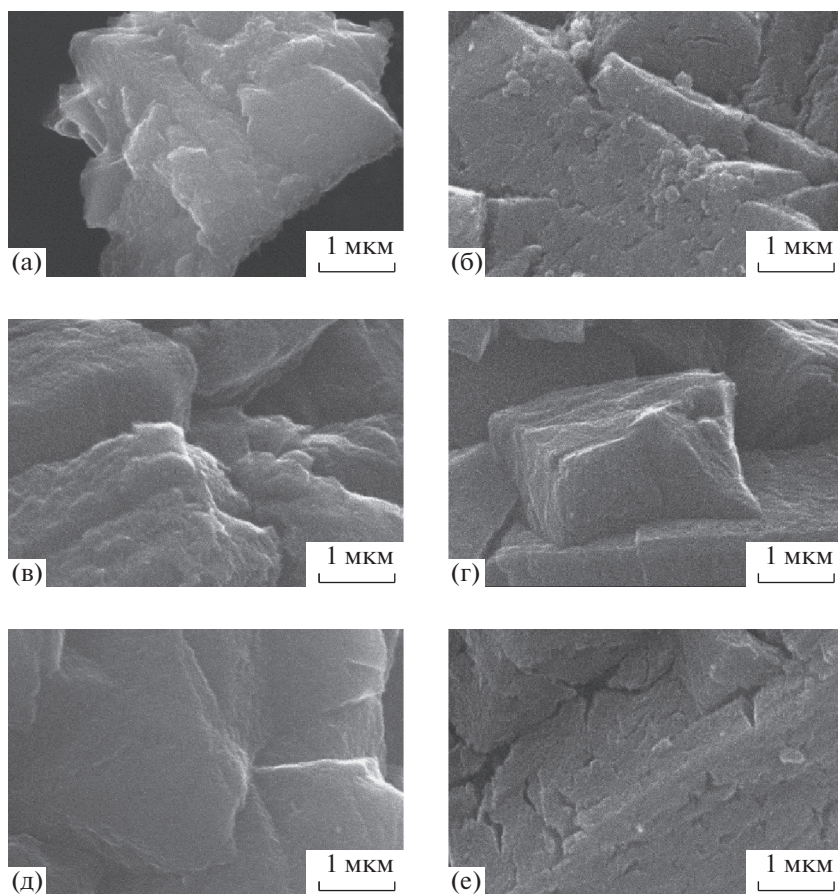


Рис. 1. Изображения СЭМ образцов Г-700-15 (а), Г-800-15 (б), Г-900-15 (в), Г-800-30 (г), А-800-15 (д), Т-800-30 (е).

случае Г-800-15 частицы демонстрировали выраженную графитовую структуру (рис. 2б). При росте температуры синтеза до 900°C толщина МГФ увеличилась за счет более высокой скорости процесса образования частиц и графитизации углерода (рис. 2в). Рост времени синтеза с 15 до 30 мин привел к появлению искажений в форме частиц (рис. 2г), так же как и введение атомов азота (рис. 2д). Допирование атомами кремния привело к сильному искажению графеновых слоев друг относительно друга и образованию структуры, подобной турбоэпитаксиальной (рис. 2е).

Наличие и тип связи гетероатомов в образцах А-800-15 и Т-800-30 исследовали методом РФЭС. На рис. 3 а,б представлены обзорные спектры соответствующих гетероатомов. Следовое количество хлора объясняется тем, что очистку образцов проводили путем кипячения в соляной кислоте. Содержание гетероатомов оказалось близким: азота обнаружено 8.9 ат. %, кремния — 9.0 ат. %. На рис. 3в,г представлены спектры высокого разрешения азота и кремния. В первом случае компонента 1 при 398.2 эВ соответствует пиридиновым фрагментам, 399.7 эВ (2) — пиррольным группам, 400.9 эВ (3) — замещающим/графитопод-

обным атомам азота, 401.9 эВ (4) относится к фрагментам типа NR_4^+ , а пики при 403.2, 404.6 и 406.0 эВ (5–7) — к группам $-\text{NO}$, $-\text{NO}_2$ и $-\text{NO}_3$, соответственно [20, 21]. В спектре кремния компоненты при 100.5, 101.4 и 102.8 эВ (1–3) относятся к связям $\text{Si}-\text{C}$, SiC_xO_y и SiO_2 [22, 23]. Согласно результатам деконволюции спектров высокого разрешения установлено, что азот преимущественно связан с углеродом: преобладают пиридиновые, пиррольные и замещающие типы связей (рис. 3в), в то время как в случае $\text{Si}-\text{МГФ}$ около половины кремния присутствует в виде SiO_2 . Это подтверждает то, что связь кремния с углеродом образуется с большими затруднениями, чем между углеродом и азотом, ввиду сильного различия в размерах атомов и стабильности окисленных форм кремния. Вместе с тем, суммарное содержание компонент $\text{Si}-\text{C}$ и SiC_xO_y составляет 4.4 ат. %, что велико для таких систем и значительно превышает данные, представленные в литературе [24–26].

Результаты исследования образцов методом КР-спектроскопии показывают значительное различие формы спектров МГФ в зависимости от

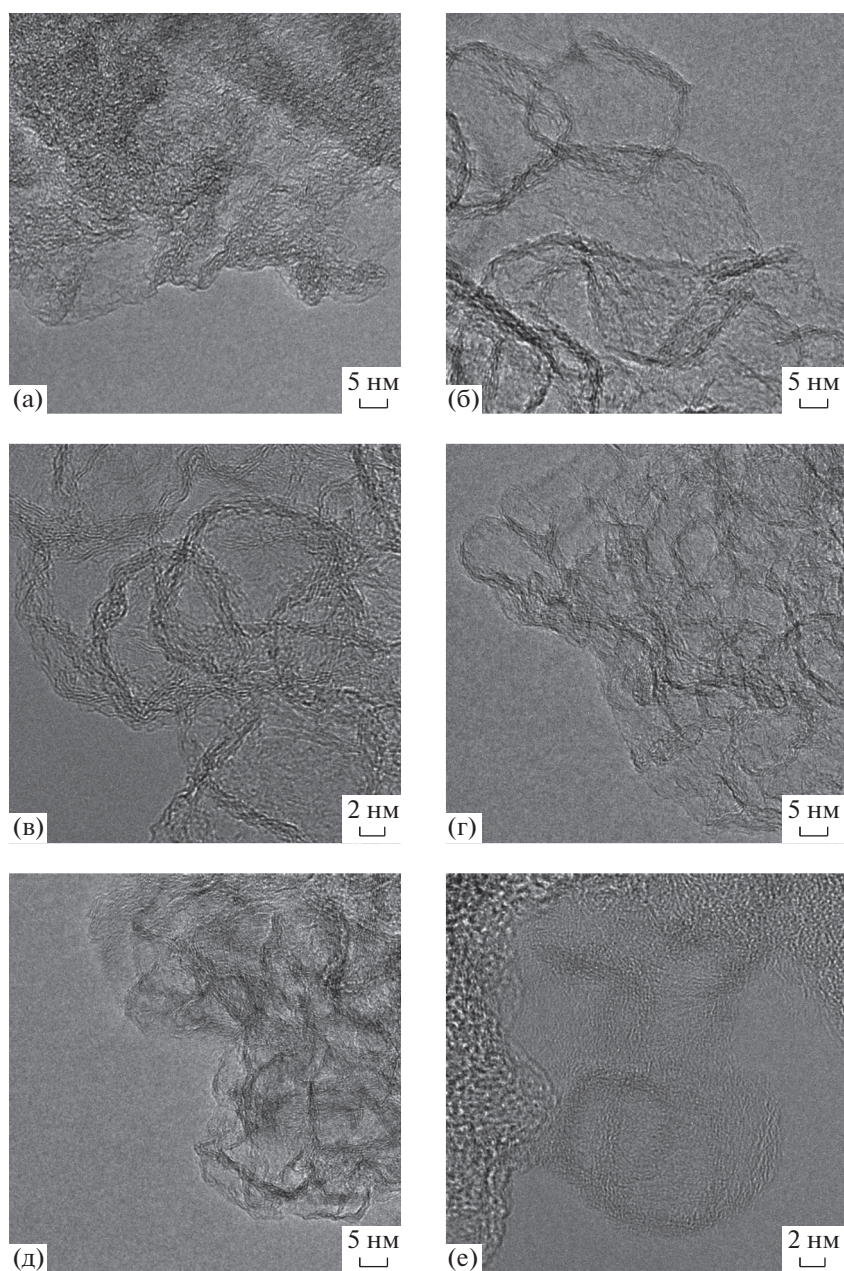


Рис. 2. Изображения ПЭМ высокого разрешения образцов Г-700-15 (а), Г-800-15 (б), Г-900-15 (в), Г-800-30 (г), А-800-15 (д), Т-800-30 (е).

условий синтеза (рис. 4а). Для детального анализа изменений дефектности образцов область спектров $800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ подвергали математическому разложению на четыре компоненты: линии D1, D3 и D4 описывали функциями Гаусса, а линию G — функцией псевдо-Войта, согласно методике, подробно описанной в [19] (рис. 4б). Несмотря на то, что КР-спектры графитовых материалов, как правило, описывают линиями Лоренца, в нашем случае, ввиду малого размера частиц, его разнообразию и наличие МГФ с разным числом графеновых листов, для описания “дефектных” ком-

понент использовали Гауссиан. В работе [27] показано, что линия G может быть описана функцией Лоренца при наличии графеновых кластеров большого размера, а также Гауссианом при малом диаметре частиц/доменов. На основании этого в работе [19] в случае МГФ, особенно гетерозамещенных, которые являются промежуточными структурами между полиароматическими фрагментами и графеном, предложено использовать функцию псевдо-Войта, так как она является суммой Гаусса и Лоренца.

Как правило, при анализе КР-спектров используют соотношения интенсивностей компонент D к высоте линии G. Вместе с тем, так как МГФ представляют собой дефектные структуры и линии в их спектрах сильно уширены (рис. 4а,б), в данной работе для анализа дефектности материалов использовали соотношения площадей линий. Также отдельно сравнивали полуширину линий D1 и G, так как данные параметры демонстрируют структурную однородность/неоднородность образцов.

Установлено, что различные параметры синтеза МГФ по-разному влияют на их дефектность. Так, рост температуры синтеза с 700 до 800°C значительно снижает величину параметра S_{D1}/S_G , а также полуширину линий D1 и G, что хорошо согласуется с данными ПЭМ о графитизации материала (рис. 4в, г). Дальнейшее увеличение температуры синтеза до 900°C не снижает полуширину D1, при этом остальные параметры остаются практически неизменными. Рост времени синтеза МГФ повысил S_{D1}/S_G , но, при этом снизил вклад компонент D3 и D4. Это можно объяснить частичной графитизацией аморфного углерода на поверхности уже сформированных МГФ, при этом образующиеся графеновые слои содержат “дырки”, что было ранее продемонстрировано в работе [28].

Введение атомов азота в структуру графеновых слоев приводит к значительному росту S_{D1}/S_G и уширению линий D и G, что соответствует появлению дополнительных краевых атомов углерода и согласуется с ранее полученными данными [19]. Стоит отметить, что рост значения S_{D1}/S_G сопровождается снижением S_{D3}/S_G и S_{D4}/S_G . Таким образом, допирование МГФ азотом вносит дефекты в структуру слоев МГФ, при этом снижает количество аморфных примесей и межслоевых дефектов. Введение атомов кремния в МГФ приводит, напротив, к значительному росту S_{D3}/S_G . Это связано с появлением многочисленных искривлений графеновых листов, продемонстрированных методом ПЭМ (рис. 2е) и литературными расчетными данными [26].

Таким образом можно заключить, что варьирование параметров синтеза МГФ не оказывает сильного влияния на морфологию материала, при этом значительно изменяет структуру и дефектность наночастиц. Рост температуры пиролиза сопровождается формированием графитовой структуры и увеличению числа графеновых слоев в материале. Время синтеза также влияет на графитизацию углерода. Внедрение атомов азота и кремния по-разному отражается на дефектности МГФ: азот повышает число внутрислоевых дефектов, тогда как кремний приводит к сильному искажению графеновых слоев и формированию турбостратно-подобной структуры.

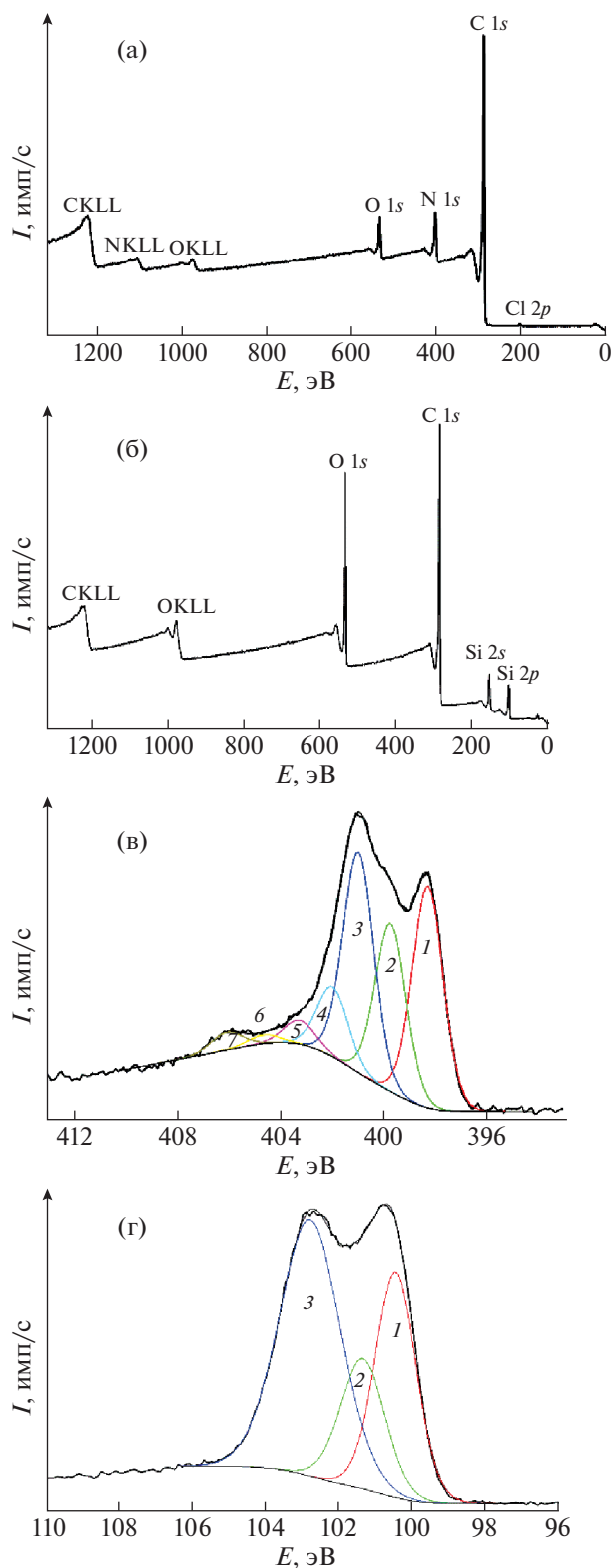


Рис. 3. Обзорные спектры РФЭС образцов А-800-15 (а) и Т-800-30 (б); спектры высокого разрешения N1s (в) и Si2p (г) образцов А-800-15 и Т-800-30 соответственно; I — интенсивность, E — энергия связи. Остальные обозначения см. текст.

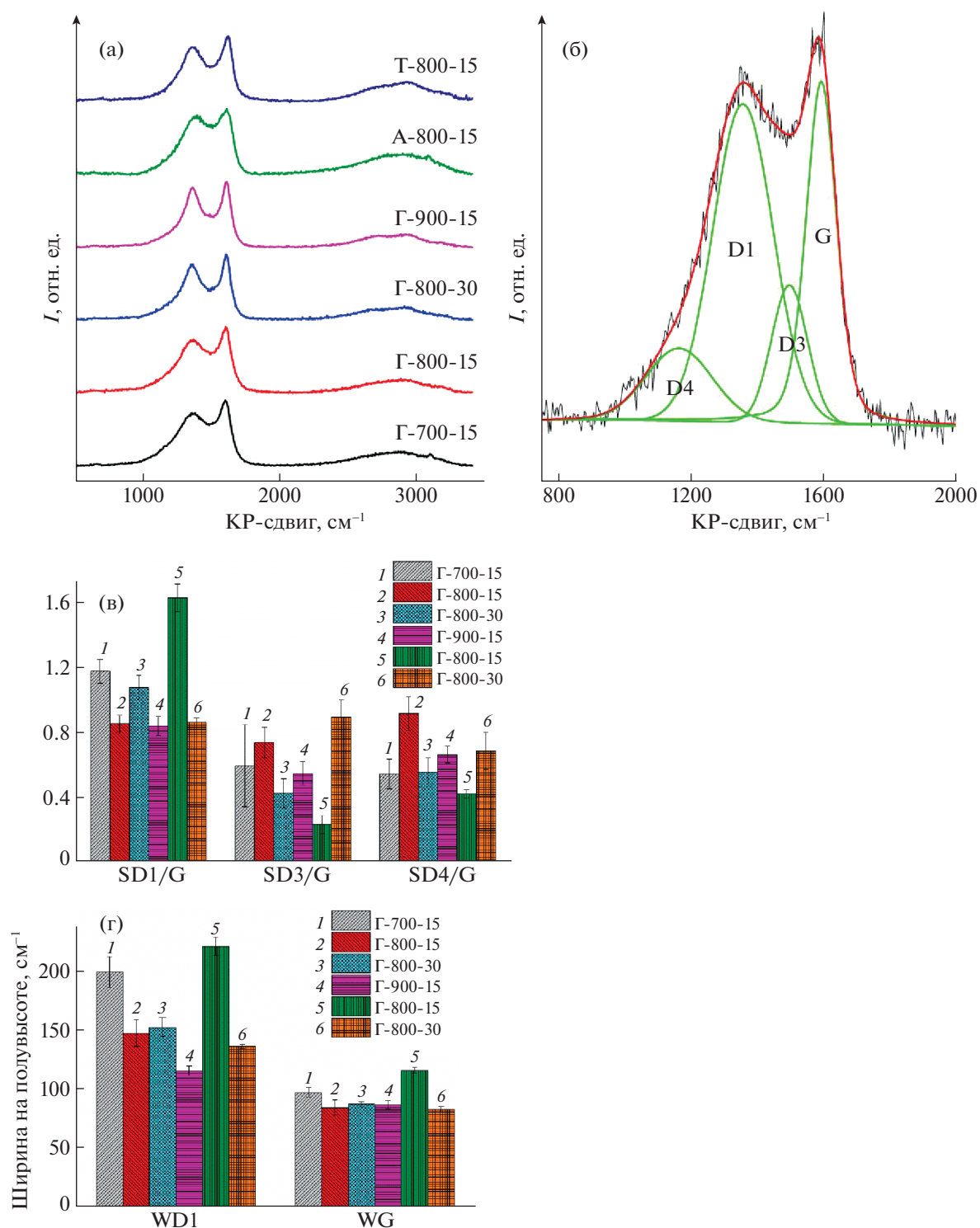


Рис. 4. КР-спектры образцов (а), пример разложения области 800–2000 cm^{-1} КР-спектра образца А-800-15 (б), значения отношений площадей линий D к площади линии G (в), ширина на полувысоте (h) линий D1 и G для всех образцов (г).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-2144.2020.3. Исследования образцов физико-химическими методами выполнены на оборудова-

нии, приобретенном на средства Программы развития Московского университета.

Эта работа посвящается памяти нашего учителя — выдающегося ученого, педагога и прекрас-

ного человека — академика Валерия Васильевича Лунина. Он всегда будет служить для многих, и каждого из нас — точно, образцом отношения к людям и любимому делу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радушкевич Л.В., Лушкинович В.М. // Журн. физ. химии. 1952. V. 26. P. 88.
2. Iijima S. // Nature. 1991. V. 354. № 6348. P. 56.
3. Hummers W.S., Offeman R.E. // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
4. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
5. Gu S.-Y., Hsieh C.-T., Yuan J.-Y. et al. // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 87. P. 99.
6. Alinejad B., Mahmoodi K. // Functional Materials Letters. 2017. V. 10. № 04. P. 1750047.
7. He C., Zhao N., Shi C. et al. // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. № 8.
8. Li X., Zhou K., Zhou J., Shen J., Ye M. // J. of Materials Science & Technology. 2018. V. 34. № 12. P. 2342.
9. Castagnola V., Zhao W., Boselli L. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 1577.
10. Kazemnejad I., Feizbakhsh A., Niazi A., Tavasoli A. // Int. J. of Industrial Chemistry. 2019. V. 10. P. 321.
11. Chernyak S.A., Podgornova A.M., Arkhipova E.A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 439. P. 371.
12. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 294. P. 109851.
13. Chernyak S.A., Stolbov D.N., Ivanov A.S. et al. // Catal. Today. 2020. V. 357. P. 193.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.044>
14. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др. // Рос. хим. журн. 2006. V. L. № 1. P. 83.
15. Merlen A., Buijnsters J., Pardanaud C. // Coatings. 2017. V. 7. № 10. P. 153.
16. Tuinstra F., Koenig J.L. // The Journal of Chemical Physics. 1970. V. 53. № 3. P. 1126.
17. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H. et al. // Carbon. 2005. V. 43. № 8. P. 1731.
18. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 3. P. 2276.
19. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Stolbov D.N. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 488. P. 51.
20. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Arkhipova E.A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 484. P. 228.
21. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Strokova N.E. et al. // Carbon. 2017. V. 125. P. 20.
22. Niu F., Liu J.-M., Tao L.-M. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 20. P. 6130.
23. Wang Z., Chen Y., Li P. et al. // RSC Advances. 2016. V. 6. № 18. P. 15080.
24. Fu X., Wang Q.-D., Liu Z., Peng F. // Mater. Lett. 2015. V. 158. P. 32.
25. Bakhshi P., Tavakol H. // Chemistry Select. 2019. V. 4. № 2. P. 521.
26. Lv R., dos Santos M.C., Antonelli C. et al. // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 45. P. 7593.
27. Smith M.W., Dallmeyer I., Johnson T.J. et al. // Carbon. 2016. V. 100. P. 678.
28. Arkhipova E.A., Strokova N.E., Tambovtseva Y.A. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 140. № 6. P. 2641.