

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 620.3:546.26-162

ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

© 2020 г. А. С. Пушкарев^{1,2,3,*}, О. К. Алексеева¹, И. В. Пушкарева^{1,2}, Б. Л. Шапир¹,
Р. Г. Чумаков¹, В. В. Тишкин¹, М. В. Козлова², В. Н. Калиниченко⁴, В. Н. Фатеев¹

¹ *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

² *Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия*

³ *Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия*

⁴ *Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова, Москва, Россия*

*E-mail: pushkarev_as@nrcki.ru

Поступила в редакцию 11.06.2020 г.

После доработки 11.06.2020 г.

Принята к публикации 03.07.2020 г.

Углеродные наноматериалы, допированные гетероатомами, в частности атомами азота, представляют большой интерес для электрохимической энергетики в роли неметаллических катализаторов или носителей каталитически активных металлических наночастиц. Рассмотрен наноструктурный восстановленный оксид графена, модифицированный азотом в плазме газового разряда в вакуумной камере установки магнетронно-ионного распыления. Показано, что плазменная обработка восстановленного оксида графена не вызывает нежелательных морфологических изменений структуры углеродного наноматериала, а приводит к внедрению атомов азота в структуру восстановленного оксида графена с образованием пиридиновой, пиррольной и графитоподобной конфигураций. Подача импульсного отрицательного напряжения смещения различной величины на подложку с образцом способствует увеличению концентрации атомов азота до 2.6 ат. %, а также способствует увеличению доли атомов азота в пиридиновой форме и некоторому снижению доли атомов в пиррольной форме. Результаты позволяют в перспективе рассматривать полученные углеродные наноматериалы для применения в качестве компонентов электрохимических устройств, например топливных элементов.

DOI: 10.1134/S199272232006014X

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноматериалы (УНМ) нашли широкое применение в области электрохимической энергетики благодаря таким качествам, как высокая удельная поверхность, экологичность, доступность и стабильность в щелочных и кислых средах в широком диапазоне температур. В частности, УНМ применяются для создания электродов различных источников тока [1], суперконденсаторов [2], а также в качестве носителей электрокаталитически активных наночастиц катализаторов для топливных элементов [3] и других электрохимических устройств [4, 5]. Последнее особенно важно для топливных элементов с твердым полимерным электролитом (ТПЭ), где от такого носителя зависят удельные характеристики элемента, а также его ресурс работы [6–8]. В контексте топливных элементов в качестве перспективных УНМ можно выделить графен и производные наноформы углерода на его основе (такие как вос-

становленный оксид графена (ВОГ) [9], графеновые наночешуйки [10], оксид графена [11] и др.), которые благодаря таким уникальным свойствам, как высокая удельная поверхность и электропроводность, а также стабильность и стойкость в агрессивных средах [12–14], рассматриваются в качестве альтернативы традиционно используемых материалов – углеродных саж [15].

Внедрение атомов азота с большей электроотрицательностью (3.04) (по сравнению с углеродом (2.55)) в структуру графена или его производных приводит к перераспределению заряда на его поверхности, возникновению дефектов и структурных искажений [16, 17]. В частности, возникающие активные центры, с одной стороны, способны сами выступать в качестве центров протекания электрохимических реакций, например восстановления кислорода [18], а с другой – способствуют повышению активности [19] и ста-

бильности [20] наночастиц Pt на поверхности допированного УНМ.

В настоящее время известны многочисленные термические и химические способы допирования различных УНМ азотом, которые включают в себя как непосредственное допирование ранее приготовленного материала (например, графена или ВОГ), так и синтез модифицированного материала в одном процессе из соответствующих прекурсоров [17, 21]. Термические и химические методы модификации или синтеза зачастую характеризуются необходимостью многоступенчатой очистки продукта от растворителей, остаточного содержания реагентов, побочных продуктов и т.п. Плазменные методы, напротив, не требуют использования растворителей и высоких температур (что позволяет свести к минимуму процессы рестекинга и получать УНМ с высокой удельной поверхностью [22]), а также последующей многостадийной очистки полученного продукта, достаточно легко масштабируются и позволяют достигать высоких концентраций внедренных атомов азота [22–24]. При этом плазменная модификация УНМ азотом может эффективно осуществляться с использованием установок по магнетронно-ионному распылению [25].

Ранее авторами были разработаны методики формирования защитных и электрокаталитически активных покрытий на основе Pt и PbO₂ [26–28], а также нанесения наночастиц Pt на различные углеродные носители [8, 29] методом магнетронно-ионного распыления. В представленной работе рассмотрены УНМ (включая ВОГ), модифицированные азотом в плазме газового разряда в вакуумной камере установки магнетронно-ионного распыления МИР-1 [30, 31] при различных способах генерации плазмы и формирования ионных потоков (например, при повышении плотности плазмы вблизи обрабатываемого материала с помощью подачи импульсного напряжения смещения на подложку, при распылении графитовой мишени).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ВОГ для последующего допирования азотом получали методом термического восстановления оксида графена (ОГ), который, в свою очередь, получали по модифицированному методу Хаммерса [29, 32]. Морфологию исходных и модифицированных УНМ исследовали методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием аналитического комплекса на базе растрового электронно-ионного микроскопа Helios NanoLab 600i (FEI, США) и Titan® 80-300 S/ТЕМ (FEI, США) соответственно. Измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

проводили с помощью полусферического энергоанализатора РНОIBOS 150 при возбуждении монокроматизированным излучением с энергией фотонов 1486.61 эВ ($\Delta E = 0.2$ эВ).

Допирование УНМ азотом осуществляли в плазме газового разряда в вакуумной камере лабораторной установки магнетронно-ионного распыления на постоянном токе МИР-1. Для проведения обработки на подложку помещали чашу с ВОГ и проводили откачку вакуумной камеры до давления $1-2 \cdot 10^{-2}$ Па. Затем с помощью натекателя (вентиля тонкой регулировки) в вакуумную камеру из баллона подавали Ag до давления в камере ~ 0.9 Па. Через другой натекатель из баллона подавали особо чистый азот (Ag : N₂ = 1 : 1). Давление смеси в камере выбирали в диапазоне 1–6 Па. Для расширения возможностей плазменного модифицирования дополнительно использовали биполярный импульсный источник питания постоянного тока как для возбуждения разряда, так и для формирования ионного потока путем подачи напряжения смещения на подложку с образцом. Для генерации плазмы использовали возбуждение аномального тлеющего разряда при подаче постоянного напряжения питания (280–800 В) на магнетрон. Подложку с наноматериалом заземляли или подавали на нее напряжение смещения (от –100 до –800 В) с помощью импульсного источника питания. В некоторых режимах обработки использовали графитовую мишень, распыление которой незначительное и не вносит чужеродных элементов в УНМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изображения исходного ВОГ и ВОГ после обработки в азотосодержащей плазме (ВОГ-N), полученные методами СЭМ (рис. 1а, 1б) и ПЭМ (рис. 1в, 1г). Видно, что плазменная обработка в вакуумной камере установки магнетронно-ионного распыления МИР-1 в приведенных условиях не оказала существенного влияния на морфологию ВОГ. Оба образца характеризуются морфологией “мятых” плоскостей, состоящих из нескольких монослоев углерода. Подобная трехмерная пористая структура формируется при эксфолиации окисленного графита в ходе его восстановления и связана с быстрым удалением интеркалированного кислорода и функциональных групп [33]. ПЭМ-изображения ВОГ (рис. 1в, 1г) также демонстрируют множество складчатых областей и многослойную слоистую структуру нанолистов ВОГ как в случае исходного ВОГ, так и в случае ВОГ-N. При этом можно отметить присутствие некоторых более темных областей, свидетельствующих о сворачивании («рестекинге») нанолистов и образовании более крупных агломератов [34].

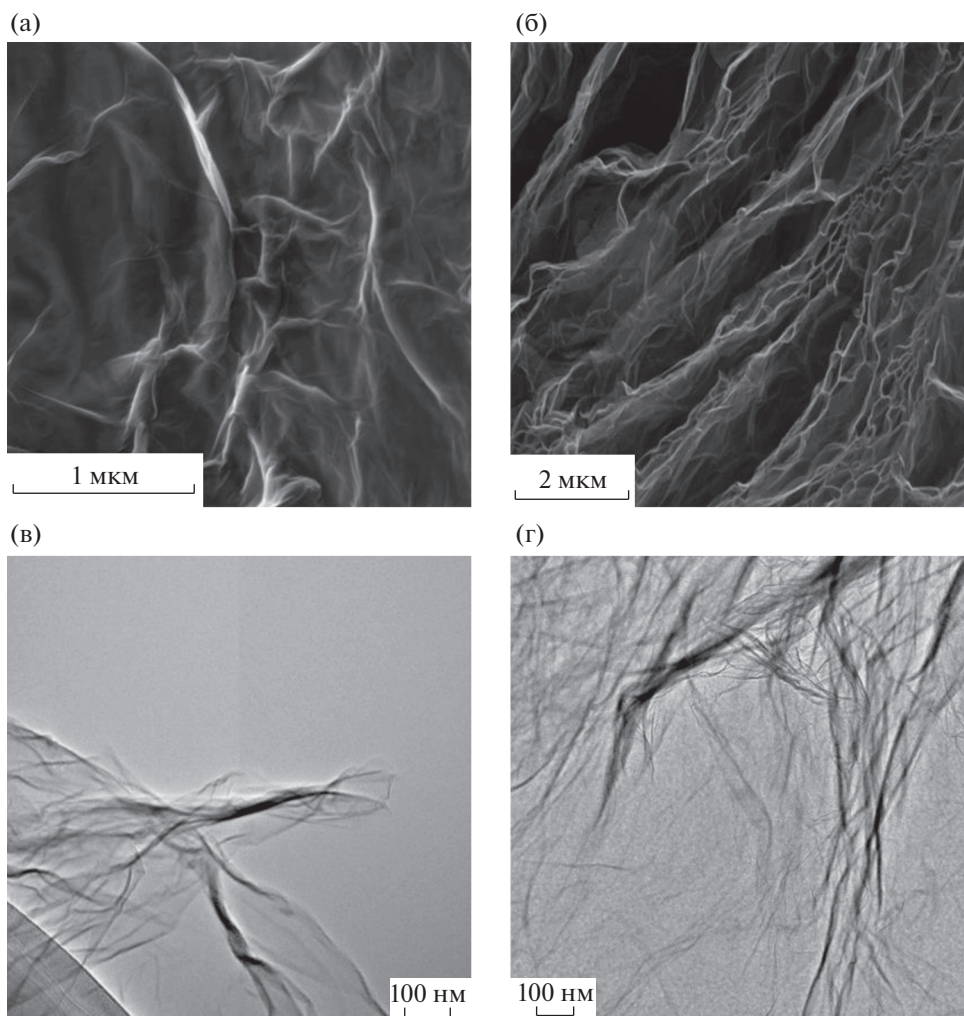


Рис. 1. Изображения ВОГ (а, в) и ВОГ-N (б, г), полученные методами СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г).

Внедрение атомов азота при плазменной обработке ВОГ в вакуумной камере установки магнетронно-ионного распыления МИР-1 подтверждается спектрами С 1s, О 1s и N 1s образцов ВОГ и ВОГ-N (рис. 2), полученных с помощью РФЭС.

Спектры линии С 1s образцов ВОГ до и после плазменной обработки характеризуются несколькими характерными максимумами, которые относятся к атомам углерода с sp^2 -гибридизацией (~284.5 эВ), атомам углерода с sp^3 -гибридизацией (~285.5 эВ), а также гидроксильным/С–О (ок. 286.0–286.3 эВ), карбонильным С=О (~287.5 эВ) и карбоксильным О=C–О(Н) (288.9–289.2 эВ) функциональным группам [22, 35, 36]. Из рис. 2 видно, что плазменная обработка ВОГ привела к повышению степени дефектности ВОГ, что выражается в снижении относительного содержания атомов С с sp^2 -гибридизацией и подтверждается результатами исследований методом Рамановской спектроскопии. Ряд авторов при исследовании образцов ВОГ с инкорпорирован-

ными атомами азота отмечают наличие в спектрах С 1s максимумов, относящихся к связям С–N [36, 37] и С=N [38], которые в данном случае трудно разрешимы из-за перекрытия с С sp^3 и С–О, а также в связи с низкой концентрацией азота.

Спектр линии О 1s образцов ВОГ до и после плазменной обработки также характеризуется несколькими характерными максимумами и позволяет несколько подробнее оценить присутствующие кислородосодержащие группы. В частности, как в составе ВОГ до плазменной обработки, так и в составе ВОГ-N обнаружены хинонные (~530.3–530.5 эВ), карбоксильные (~531.1 эВ), карбонильные (~532.1 эВ), С–О (~532.7–533 эВ) и гидроксильные (~533,7 эВ) функциональные группы [35, 39]. Присутствие указанных функциональных групп главным образом связано с невозможностью полностью восстановить ОГ термическим методом при температурах ниже 2000°C [40], хотя общее содержание кислорода в образцах ВОГ до и после плазменной обработки

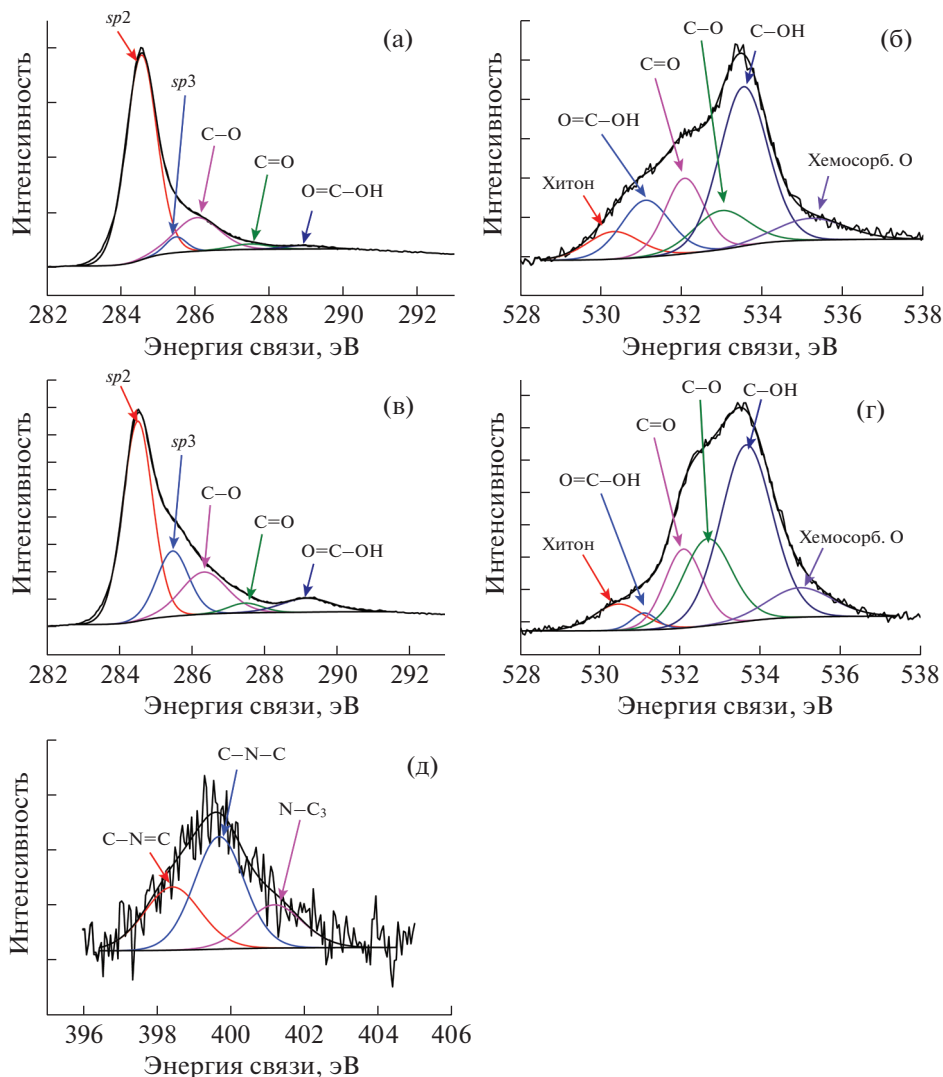


Рис. 2. Спектры C 1s, O 1s и N 1s образцов ВОГ (а, б) и ВОГ-N (в, г, д), полученные методом РФЭС.

невелико, что выражается высокими значениями коэффициента $C/O \approx 10-13$. Также обнаруживается некоторое количество хемосорбированного кислорода [35] при 535–535.2 эВ. Кроме того, отметим незначительное снижение величины соотношения C/O по сравнению с исходным ВОГ и некоторое перераспределение кислородосодержащих функциональных групп в образцах, допи-

рованных азотом, которое может объясняться взаимодействием образцов с воздухом между этапами синтеза, плазменной обработки и исследованиями.

Будучи внедренным в структуру графена атом азота может находиться в одном из трех основных состояний, которые определяются конфигурацией его связей с соседними атомами: четвертич-

Таблица 1. Структурные свойства исходных и модифицированных углеродных наноматериалов

Образец	C/O	C sp^2 , ат. %	N, ат. %	N _{пиррид} , ат. %	N _{пирр} , ат. %	N _{четв} , ат. %
ОГ	3.45	29.3				
ВОГ	12.68	69.2				
ВОГ-N	10.22	49.07	0.62	30.6	48.4	21
ВОГ-N (100 В)	10.66	54.76	0.65	32.3	49.2	18.5
ВОГ-N (800 В)	12.9	53.94	2.04	47.6	44.1	8.3

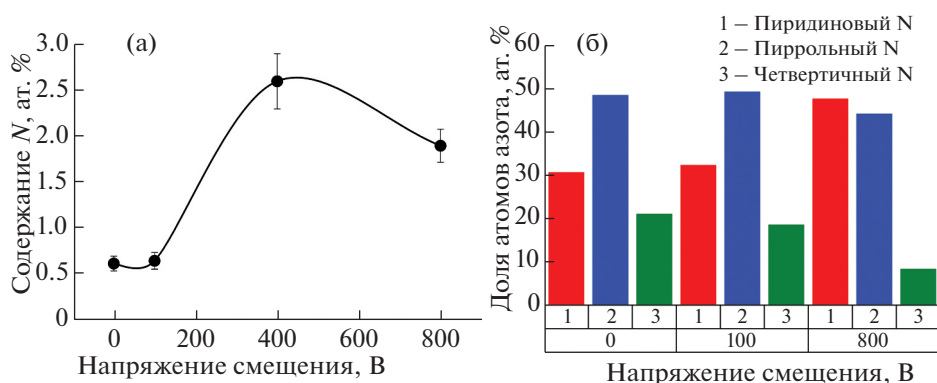


Рис. 3. Влияние напряжения смещения на содержание азота в модифицированных образцах ВОГ и его структуре.

ный ($N-C_3$), пиридиновый ($C-N=C$) или пиррольный ($C-N-C$) [21]. Спектр линий $N 1s$ образца ВОГ-N приведен на рис. 2д. В целом все азотированные образцы характеризуются максимумами при энергиях связи ~ 398.5 , 399.8 и 401.2 эВ, которые относятся к атомам азота в пиридиновой, пиррольной и четвертичной форме соответственно [24, 41]. В частности, в образцах ВОГ, подвергнутых обработке в азотосодержащей плазме, содержание азота составило $0.62-2.6$ ат. % в зависимости от режима обработки (табл. 1).

Величина напряжения смещения влияет на общее содержание азота в УНМ. Согласно результатам, приведенным на рис. 3, содержание азота в ВОГ увеличивается с 0.65 ат. % при напряжении смещения 100 В до 2.6 ат. % при напряжении смещения 400 В. Дальнейшее повышение напряжения смещения приводит к снижению содержания азота в исследуемом слое, что может быть связано с проникновением ионов азота на большую глубину, где состав образца уже практически не регистрируется методом РФЭС.

С другой стороны, напряжение смещения, подаваемое на образец, существенно влияет на относительную долю тех или иных состояний. В частности, из рис. 3 видно, что при увеличении напряжения смещения со 100 до 800 В доля атомов азота в пиридиновом состоянии возрастает с 30.6 до 47.6% , доля атомов азота в четвертичном состоянии, напротив, снижается с 21 до 8.3% , а доля атомов азота в пиррольном состоянии несколько снижается с 48.4 до 44.1% . Известно, что внедрение атомов азота в базальную плоскость графена и его производных способствует снижению энергии активации адсорбции кислорода соседних атомов углерода, которые становятся активными центрами реакции восстановления кислорода [42]. При этом имеет место корреляция между активностью модифицированного наноматериала и видом атомов азота в его составе [43]. В частности, азот в пиридиновой форме является донором неподеленной пары электронов, что способствует разрыву связи $O-O$ [44]. С другой

стороны — допирование углеродных носителей наночастиц азотом способствует более равномерному распределению наночастиц по поверхности носителя, предотвращает их агломерацию [20], а также способствует переносу электронов от носителя на незаполненные орбитали Pt, что в свою очередь способствует увеличению электрокаталитической активности Pt [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В целом анализ полученных результатов позволил выявить некоторые закономерности внедрения азота и его влияния на структуру модифицированного углеродного наноматериала. Показано, что при обработке ВОГ азотом в плазме газового разряда в вакуумной камере установки по магнетронно-ионному распылению в его структуру внедряются атомы азота с образованием пиридиновой, пиррольной и графитоподобной конфигураций. Показано, что подача импульсного отрицательного напряжения смещения величиной $400-800$ В на подложку с образцом способствует существенному увеличению концентрации атомов азота вплоть до 2.6 ат. %, а также приводит к росту доли атомов азота в пиридиновой форме и некоторому снижению доли атомов в пиррольной форме. Указанные факторы говорят о перспективности использования таких материалов в области электрохимического хранения энергии и, в частности, в качестве электрокатализаторов реакции восстановления кислорода и/или носителей наночастиц Pt в составе электродов топливных элементов с ТПЭ.

Авторы выражают благодарность Е.В. Кукуевой за получение изображений образцов методами ПЭМ и СЭМ.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-53-53025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu Z.-L., Kim J.-K., Kang K.* // *Nano Today*. 2018. V. 19. P. 84.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.006>
- Chen T., Dai L.* // *Mater. Today*. 2013. V. 16. № 7–8. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.07.002>
- Antolini E.* // *Appl. Catal. B. Environ.* 2009. V. 88. № 1–2. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.030>
- Пушкарева И.В., Пушкарев А.С., Григорьев С.А. и др.* // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. С. 1586.
- Trogadas P., Fuller T.F., Strasser P.* // *Carbon*. 2014. V. 75. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.005>
- Du L., Shao Y., Sun J. et al.* // *Nano Energy*. 2016. V. 29. P. 314.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.016>
- Spasov D.D., Ivanova N.A., Pushkarev A.S. et al.* // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 10. P. 803.
<https://doi.org/10.3390/catal9100803>
- Baranov I.E., Porembskii V.I., Lyutikova E.K. et al.* // *Chemical Problems*. 2019. V. 17. № 4. P. 489.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-4-489-499>
- Tkachev S.V., Buslaeva E.Y., Naumkin A.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. № 8. P. 796.
<https://doi.org/10.1134/S0020168512080158>
- Chiou J.W., Ray S.C., Peng S.I. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. № 30. P. 16251.
<https://doi.org/10.1021/jp303465u>
- Ambrosi A., Pumera M.* // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. № 1. P. 153.
<https://doi.org/10.1002/chem.201503110>
- Ивановский А.Л.* // *Успехи химии*. 2012. Т. 81. № 7. С. 571.
- Geim A.K., Novoselov K.S.* // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 183.
- Bonaccorso F., Colombo L., Yu G. et al.* // *Science*. 2015. V. 347. № 6217. P. 1246501.
<https://doi.org/10.1126/science.1246501>
- Shahgaldi S., Hamelin J.* // *Carbon*. 2015. V. 94. P. 705.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.055>
- Liu J., Choi H.J., Meng L.-Y.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 64. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.021>
- Wang H., Maiyalagan T., Wang X.* // *ACS Catal.* 2012. V. 2. № 5. P. 781.
<https://doi.org/10.1021/cs200652y>
- Duan J., Chen S., Jaroniec M., Qiao S.Z.* // *ACS Catal.* 2015. V. 5. № 9. P. 5207.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00991>
- Chen Y., Wang J., Liu H. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 9. P. 3769.
<https://doi.org/10.1021/jp108864y>
- Jukk K., Kongi N., Rauwel P. et al.* // *Electrocatalysis*. 2016. V. 7. № 5. P. 428.
<https://doi.org/10.1007/s12678-016-0322-1>
- Deng Y., Xie Y., Zou K., Ji X.* // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 4. P. 1144.
<https://doi.org/10.1039/C5TA08620E>
- Kumar N.A., Nolan H., McEvoy N. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. № 14. P. 4431.
<https://doi.org/10.1039/c3ta10337d>
- Mueller A., Schwab M.G., Encinas N. et al.* // *Carbon*. 2015. V. 84. P. 426.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.054>
- Rybin M., Pereyaslavtsev A., Vasilieva T. et al.* // *Carbon*. 2016. V. 96. P. 196.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.056>
- Karthikeyan N., Vinayan B.P., Rajesh M. et al.* // *Fuel Cells*. 2015. V. 15. № 2. P. 278.
<https://doi.org/10.1002/fuce.201400134>
- Alekseeva O.K., Lutikova E.K., Markelov V.V. et al.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 797.
<https://doi.org/10.20964/2018.01.79>
- Alekseeva O., Mikhalev A., Lutikova E. et al.* // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. P. 665.
<https://doi.org/10.3390/catal8120665>
- Акелькина С.В., Пушкарев А.С., Григорьев С.А. и др.* // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 3. С. 291.
- Григорьев С.А., Пушкарев А.С., Калиниченко В.Н. и др.* // *Кинетика и катализ*. 2015. Т. 56. № 5. С. 698.
- Alexeeva O.K., Fateev V.N.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 5. P. 3373.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.147>
- Фатеев В.Н., Алексеева О.К., Порембский В.И. и др.* // *Альтернативная энергетика и экология*. 2017. № 25–27. С. 88.
<https://doi.org/10.15518/isjaee.2017.25-27.088-099>
- Grigoriev S., Fateev V., Pushkarev A. et al.* // *Materials*. 2018. V. 11. № 8. P. 1405.
<https://doi.org/10.3390/ma11081405>
- Mishra A.K., Ramaprabhu S.* // *Desalination*. 2011. V. 282. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.038>
- Kim K.S., Zhao Y., Jang H. et al.* // *Nature*. 2009. V. 457. № 7230. P. 706.
<https://doi.org/10.1038/nature07719>
- Oh Y.J., Yoo J.J., Kim Y. II et al.* // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 116. P. 118.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.040>
- Ma J., Habrioux A., Luo Y. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 22. P. 11891.
<https://doi.org/10.1039/C5TA01285F>
- Śliwak A., Grzyb B., Díez N., Gryglewicz G.* // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 399. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.060>
- Ratso S., Kruusenberg I., Vikkisk M. et al.* // *Carbon*. 2014. V. 73. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.076>
- Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A. et al.* // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 2014. V. 195. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>
- Botas C., Álvarez P., Blanco C. et al.* // *Carbon*. 2013. V. 52. P. 476.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.059>
- Usachov D., Vilkov O., Grüneis A. et al.* // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 12. P. 5401.
<https://doi.org/10.1021/nl2031037>
- Hu P., Liu K., Deming C.P., Chen S.* // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2015. V. 90. № 12. P. 2132.
<https://doi.org/10.1002/jctb.4797>
- Wu Z., Song M., Wang J., Liu X.* // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 5. P. 196.
<https://doi.org/10.3390/catal8050196>
- Zhang L., Xia Z.* // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 22. P. 11170.
<https://doi.org/10.1021/jp201991>