

УДК 546.26:544.654

Л.С. Лисюк¹, А.О. Чеховський², А.Г. Гребенюк³, В.М. Огенко¹,
С.В. Волков¹, А.В. Рагуля²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І.Вернадського НАН України
м. Київ, пр-т Академіка Палладіна, 32/34, Україна, 03680

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Кржижановського, 3, Україна, 03680

³Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
м. Київ, вул. Генерала Наумова, 17, Україна, 03164

ЕЛЕКТРОХІМІЧНО СИНТЕЗОВАНІ ВУГЛЕЦЕВІ СТРУКТУРИ. ВЗАЄМОДІЯ З НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОЮ ВОДНЕВОЮ ПЛАЗМОЮ

Ключові слова: вуглець, графен, воднева плазма, квантовохімічне моделювання

Електрохімічним методом синтезовано графеноподібні структури вуглецю на поверхні окисованого титану. Виконано квантовохімічне моделювання взаємодії графенової площини з атомами та молекулами водню; показано, що енергетично ймовірним є приєднання більш реакційноздатного атомарного водню, яке відбувається за радикальним механізмом. Досліджено поведінку вуглецевих структур у водневій плазмі; встановлено, що кінетика процесів істотно залежить від енергетичних параметрів – температури й концентрації електронів у плазмі.

Вступ

Синтез графітних структур у вигляді моношару, який отримав назву графену, стимулював вивчення його реакційної здатності [1–4], зокрема щодо його відновлення з утворенням графану. Наприклад, автори роботи [3] роблять висновок про стабільність розтягнутого двовимірного вуглеводню на підставі результатів неемпіричних розрахунків повної енергії. Сполука, яку автори назвали графаном, є насиченим вуглеводнем, похідним від одиничного графенового шару з формулою $(\text{CH})_n$. Усі вуглецеві атоми перебувають у стані sp^3 -гібридизації (на відміну від графену, атоми якого перебувають у стані sp^2 -гібридизації), утворюючи гексагональну сітку; атоми водню зв'язано з вуглецевими атомами по черзі з обох боків площини. Припускається, що графан стабільний і має приблизно таку ж саму енергію зв'язування, як і інші вуглеводні – бензол, циклогексан, поліетилен. Дослідники активно обговорюють можливі шляхи синтезу графану та його потенційне застосування у двовимірній електроніці й матеріалах для зберігання водню.

У попередніх дослідженнях [5, 6] методом електрохімічної дегідроксициклізації бензолу в сірчаноокислотному електроліті нами було одержано низку вуглецевих структур різної геометричної будови на

© Л.С. ЛИСЮК, А.О. ЧЕХОВСЬКИЙ,
А.Г. ГРЕБЕНЮК, В.М. ОГЕНКО,
С.В. ВОЛКОВ, А.В. РАГУЛЯ, 2011

оксидованій поверхні металів вентиляного типу. Показано, що ці нетривіальні композитні системи містять графітізований і аморфний вуглець та фрагменти здатних до люмінесценції провідних С:Н-плівок [7]. Установлено певну активність композитів вуглець–оксид алюмінію–алюміній щодо фізичної сорбції водню. У цій роботі проаналізовано взаємодію з воднем вуглецевих утворів у поверхневому шарі оксидованого титану.

Теоретична частина

Приєднання водню до базальної поверхні може відбуватися за молекулярним або радикальним механізмом. Окрім того, відомо [8], що реакційна здатність плоскої базальної поверхні графену істотно менша, ніж бічних поверхонь.

Здійснено квантовохімічне моделювання взаємодії графенової площини з атомами та молекулами водню, що схематично показано на

рис. 1. Базальну поверхню графену моделювали молекулою перилену $C_{16}H_{10}$, яка має два центральні атоми вуглецю з координаційним оточенням, що відповідає параметрам графену. Розрахунки виконано неемпіричним обмеженим методом Хартрі–Фока для відкритих оболонок з мінімальним валентно-розщепленим базисним набором, доповненим поляризаційними функціями (3-21G**), за допомогою програмного пакета GAMESS [9]. На рис. 1 також наведено величини повної енергії структур відносно вихідного стану.

Аналізуючи результати розрахунків, доходи-мо висновку, що адсорбція молекулярного водню на базальній поверхні графену малоімовірна (енергія адсорбції менша від 0,4 кДж/моль, відстань С...Н становить 475 пм). Хімічна взаємодія призводить до утворення ковалентних цис-або більш вигідних транс-структур, однак потребує витрат енергії не менш аніж 181 кДж/моль. Перехідний стан процесу утворення цис-струк-

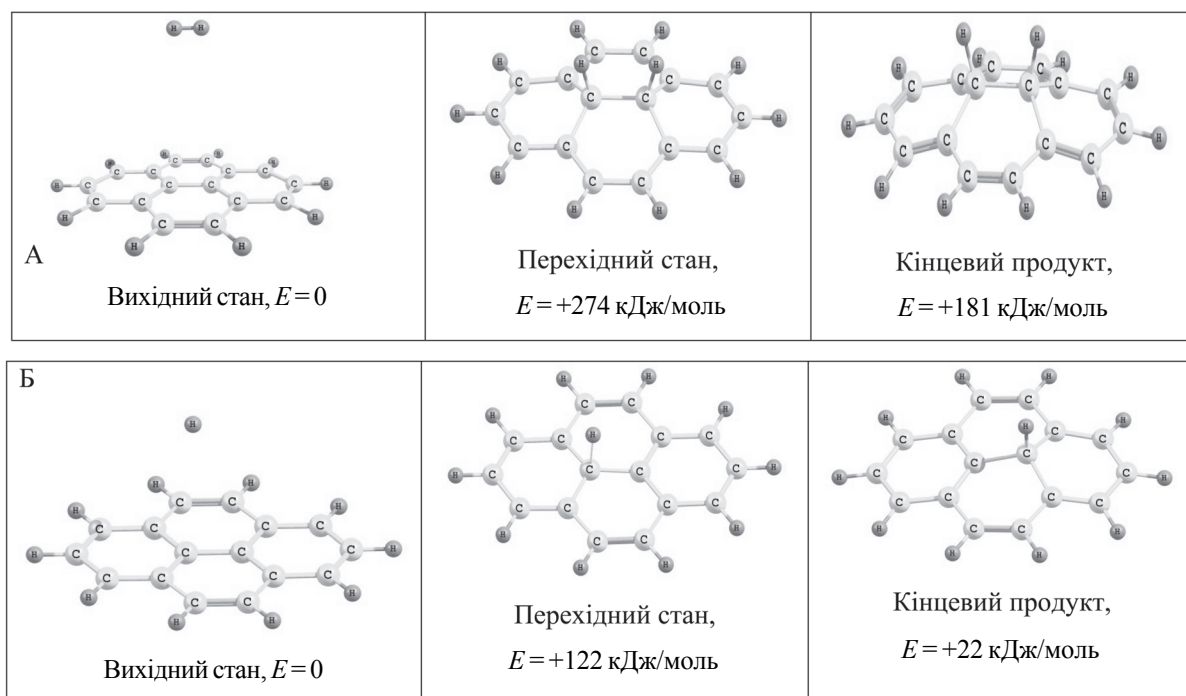


Рис. 1. Схема приєднання молекулярного (А) та атомарного (Б) водню до площини молекули перилену, що моделює фрагмент базальної поверхні графену; E – розрахована величина повної енергії структур відносно вихідного стану

тур наближається до ковалентної структури й відповідає енергії активації 274 кДж/моль.

Приєднання атомарного водню починається з фізичної адсорбції на відстані С...Н, що становить 392 пм, і закінчується ковалентним зв'язуванням; витрати енергії при цьому становлять лише 22 кДж/моль, а перехідний стан відповідає енергії активації 122 кДж/моль та відстані С...Н, що дорівнює 145 пм.

Наведені результати свідчать про те, що приєднання водню до графенової площини, ймовірно, здійснюється за участі більш реакційноздатного атомарного водню й має відбуватися за радикальним механізмом.

Експериментальні результати та обговорення їх

Вуглецеві наноструктури синтезовано у поверхневому шарі анодно окисованого титану внаслідок дії електричного поля (напруга 30±50 В) на бензол, який вводили у простір термостатованої електрохімічної комірки над електролітом, за кімнатної температури. Процес синтезу ініціюється й супроводжується локальними розрядами.

Загальний вигляд провідного вуглецевого покриття на окисованій поверхні титанового електрода наведено на рис. 2. Знімки зроблено на растровому електронному мікроскопі РЕМ-101 (SEO).

У правій частині знімка, наведеного на рис. 2а, виділяється світлий фрагмент електропровідного вуглецевого волокна із тих, що під час синтезу в режимі іскрового розряду розростаються від поверхні електрода в об'єм реакційного простору. Детальніше багаточарову структуру вуглецевого покриття можна побачити на рис. 2б.

Тонку структуру диспергованих вуглецевих волокон проаналізовано на просвічувальному мікроскопі JEOL-ТЕМ (рис. 3а) та методом дифракції швидких електронів. Із високою роздільною здатністю показано, що в складі композиту наявні наноструктури графіту й аморфного вуглецю. Наведена на рис. 3б дифрактограма наночастинок відповідає параметрам однієї з форм графітізованого вуглецю. Характерно, що в раманівських спектрах цих структур спостерігається вузький пік при 1603 см⁻¹ [7], який стосується тонкошарового графіту.

У літературі [10, 11] описано подібні полікристалічні наноструктурні домени – острівці, зерна (grains) графену, синтезовані методом хімічного осадження з газової фази вуглеводнів (переважно метану) на металевих підкладках. Це відкриває цікаві перспективи для функціоналізації одержаних композитних матеріалів як складників сенсорів, паливних елементів, приладів наноелектроніки тощо.

У рамках цієї роботи досліджено поведінку одержаних вуглецевих структур у водневій

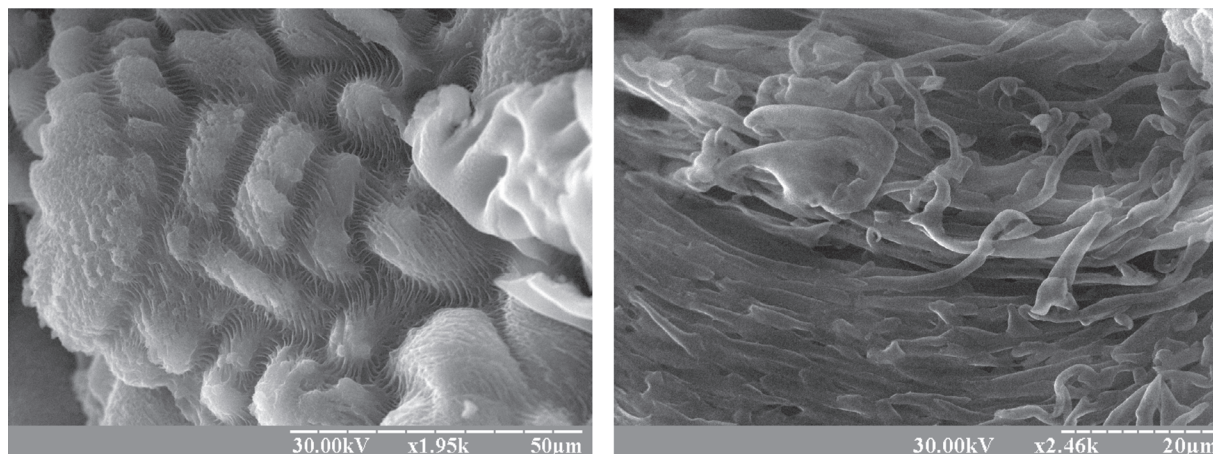


Рис. 2. Електронні мікрофотографії вуглецевих структур на окисованій поверхні титану

плазмі. Експерименти проведено на установці, описаній у роботі [12], де плазму створювали у вакуумованій кварцовій трубці за допомогою високочастотного генератора. Зразок матеріалу розміщували в підвішеній на кварцовій спіралі чашці з окисованого алюмінію. Досліджені зразки вакуумували в кварцовому реакторі за температури 293 К та 593 К, охолоджували, напускали молекулярний водень і створювали водневу плазму. Зміну маси зразка фіксували кварцовими вагами чутливістю 10,7 мг на 1 мм видовження спіралі, деформацію (розтягування) якої реєстрували за допомогою катетометра КМ-6. Змінними параметрами в експерименті є відстань між зразком та індуктором плазми (L , мм) й величина анодного струму (I_a , мА) генераторної лампи, й ця величина визначає потужність розряду та, відповідно, концентрацію компонентів плазми. Критерієм оцінки кінетики процесу є відношення зміни маси зразка до його вихідної маси (Δm , мг/г) залежно від тривалості експерименту.

При вакуумуванні відбувається десорбція легких включень. Далі очищений зразок адсор-

бує молекулярний водень. Після включення плазми відбуваються заміна адсорбованих молекул на атомарний водень H^0 та H^+ і взаємодія їх із вуглецевими структурами. Низькомолекулярні продукти взаємодії при цьому видаляються з реакційного об'єму.

У процесі перебування зразка матеріалу в реакторі можна виділити окремі ланки, які визначають кількісні характеристики процесу:

- вакуумування до тиску $P = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па при 293 К;
- вакуумування при $P = 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па з підвищенням температури до 593 К та охолодженням до 293 К;
- подання в систему молекулярного водню до тиску $P = 13$ Па;
- створення водневої плазми при $P = 13$ Па;
- взаємодія зразка з водневою плазмою, що залежно від величини анодного струму може відбуватися в кілька стадій;
- вимикання плазми й витримання зразка в атмосфері водню.

У табл. 1 наведено основні характеристики умов експерименту. Метод розрахунку значень

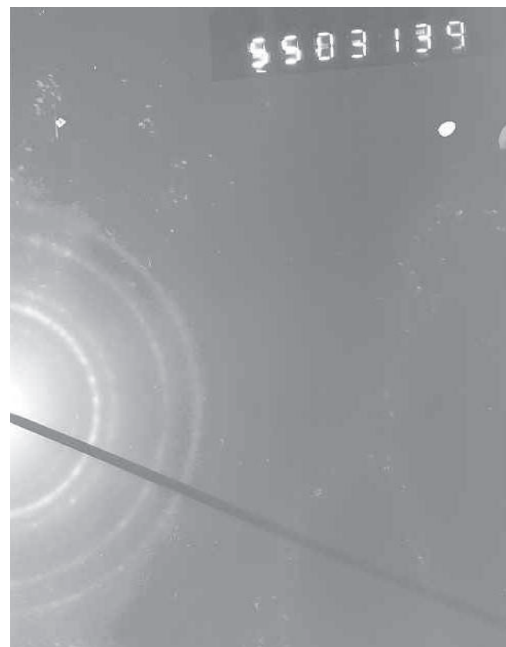
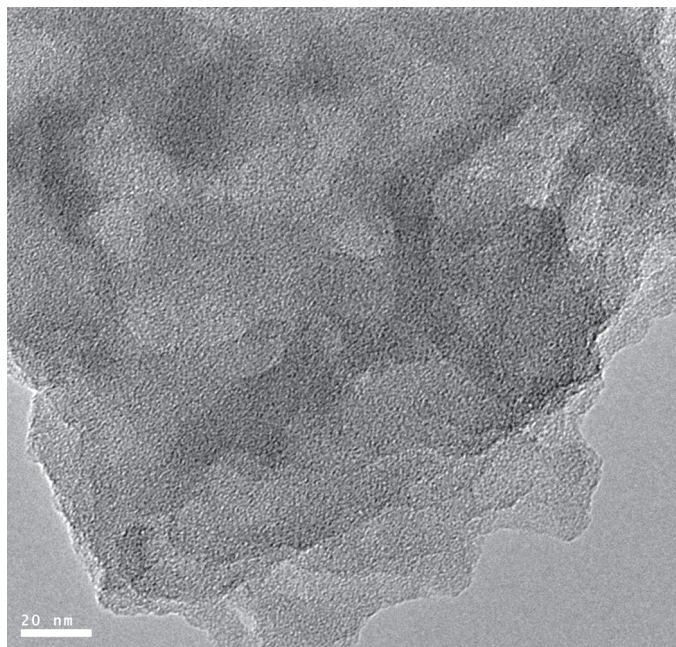


Рис. 3. Електронна мікрофотографія (а) й дифрактограма (б) фрагмента полівуглецевого волокна з поверхні окисованого титану

Таблиця 1. Основні параметри експерименту в низькотемпературній водневій плазмі

№ п/п	L, мм	Загальна тривалість t, хв	Час до розряду t, хв	Час у розряді t, хв	I _a , мА	Температура електронів T _e , К	Концентрація електронів N _e
1	590	320	135	185	110	1,2·10 ³	1,4·10 ¹³
2	110	361	175	160	60	0,5·10 ⁴	9,6·10 ¹⁵
			335	11	140	0,9·10 ⁵	3·10 ¹⁷
3	110	465	182	218	160	4,7·10 ⁵	2·10 ¹⁹

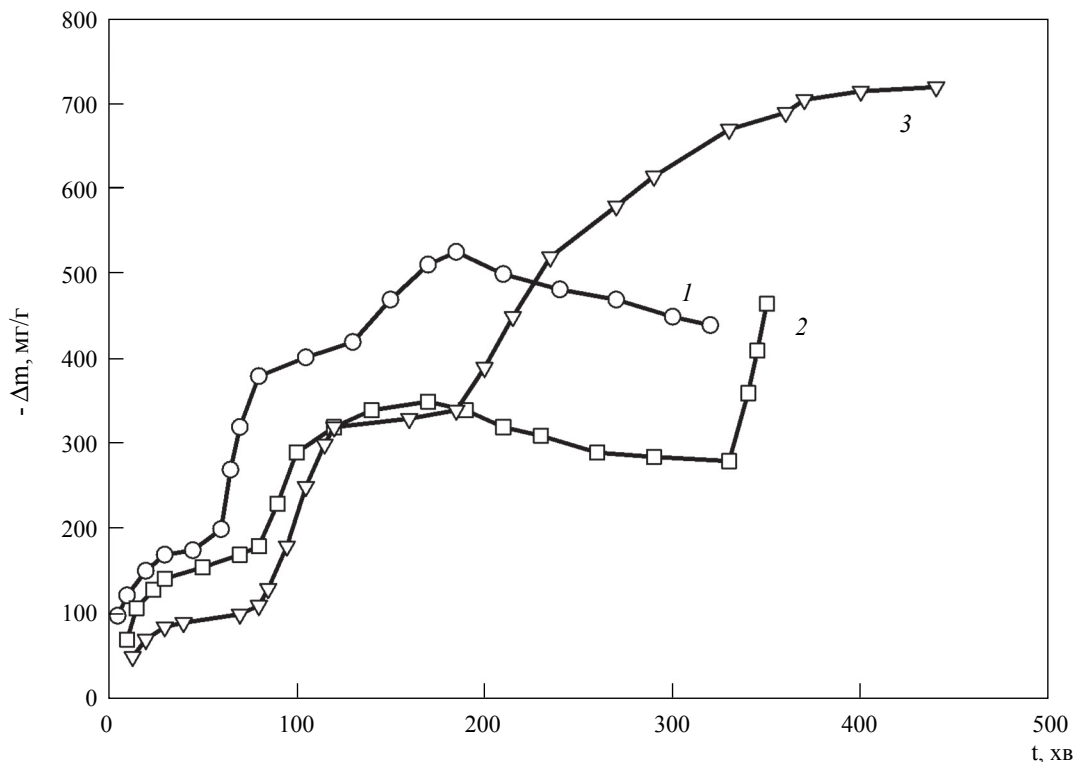


Рис. 4. Залежність зміни маси зразків 1–3 шаруватих вуглецевих структур від часу контакту з плазмою водню за різних умов обробки

температури електронів T_e, К та концентрації електронів N_e описано в роботі [12]. Ці величини є достовірними для кожного зразка в зоні його розміщення у реакторі.

У табл. 2 наведено дані про поведінку вуглецевих структур у плазмі водню. У цьому процесі простежуються кілька стадій, що, ймовірно, зумовлено різними кінетичними механізмами взаємодії речовини з плазмою. На першій

стадії після вмикання плазми відбувається суттєве зменшення маси зразка до певного значення, на другій – поступове збільшення маси зразка. Третя стадія аналогічна першій і спостерігається після збільшення потужності розряду.

На рис. 4 наведено кінетичні залежності Δm вуглецевих структур. Із даних табл. 1, 2 та рис. 4 видно, що обробку зразків здійснювали за різних параметрів водневої плазми. Так, зразок 1 було

Таблиця 2. Показники поведінки вуглецевих матеріалів у водневій плазмі

№ п/п	Плазмовий процес								$M_{\text{вих}}$ мг	$M_{\text{кінц}}$ мг	Δm , %
	початок		перша стадія			друга стадія					
	t, хв	Δm , мг/г	t, хв, початок	t, хв, кінець	$\Delta\Delta m$, мг/г	t, хв, початок	t, хв, кінець	$\Delta\Delta m$, мг/г			
1	135	-420	135	185	-95	185	320	+73	43,7	24,7	43,4
3	182	-330	182	400	-393	-	-	-	43,0	12,0	72,1
2	175	-350	-	-	-	175	335	+45	34,5	24,5	29,0
			третя стадія								
			335	346	-160				24,5	18,8	23,4

Прим. $M_{\text{вих}}$ – маса зразка до експерименту,

$M_{\text{кінц}}$ – кінцева маса зразка,

Δm – зміна маси зразка (на одиницю маси),

$\Delta\Delta m$ – зміна маси зразка протягом певної стадії плазмового процесу.

розміщено поза зоною світіння плазми. Параметри плазми в місці перебування цього зразка мали величину $T_e = 1,2 \cdot 10^3$ К, $N_e = 1,4 \cdot 10^{13}$, що набагато нижче, аніж для інших зразків. Він контактував переважно з атомарним воднем і незначною кількістю іонів H^+ . Увімкнення плазми на 135-й хвилині обробки призвело до зменшення маси зразка 1 ($\Delta\Delta m = -95$ мг/г) за час до 185 хв (за рахунок обміну сорбованого молекулярного водню на атомарний). Далі спостерігалось збільшення маси зразка 1 протягом наступних 135 хв ($\Delta\Delta m = +73$ мг/г) за період від $t = 185$ хв до вимкнення плазми при $t = 320$ хв.

Умови обробки зразка 2 були жорсткішими: $T_e = 0,5 \cdot 10^4$ К, $N_e = 9,6 \cdot 10^{15}$, і перша стадія плазмового процесу не відбулася. Збільшення маси зразка ($\Delta\Delta m = +65$ мг/г) спостерігалось відразу після увімкнення плазми в проміжку часу $t = 175+335$ хв. Після завершення цього періоду під час процесу збільшили потужність плазми до величин $T_e = 0,9 \cdot 10^5$ К, $N_e = 3 \cdot 10^{17}$, при цьому за час від 335-ї до 346-ї хвилини відбулося різке зменшення маси зразка ($\Delta\Delta m = -130$ мг/г), тобто проявилася третя стадія. Слід зауважити, що після вимкнення плазми та перебування зразка в атмосфері водню протягом 15 хв його маса збільшилася ($\Delta m = +162$ мг/г). При витримуванні в присутності водню протягом 16 год приріст маси становив $\Delta m = +76$ мг/г.

Зразок 3 було піддано ще жорсткішій обробці з параметрами плазми $T_e = 4,7 \cdot 10^5$ К, $N_e = 2 \cdot 10^{19}$. Відразу після увімкнення плазми ($t = 135$ хв) спостерігалось інтенсивне зменшення маси зразка, яке тривало протягом експозиції матеріалу у водневій плазмі, до $t = 400$ хв. За цей час маса зразка істотно зменшилася: $\Delta m = -365$ мг/г. Після вимкнення розряду й витримки зразка 3 в реакторі за тиску водню $P = 13$ Па до $t = 465$ хв його маса практично не змінилася.

Ідентифікацію продуктів буде здійснено в дальших дослідженнях.

Висновки

Установлено, що синтезовані на поверхні оксидованого титану вуглецеві структури за температури 293 К сорбують молекулярний водень, але набагато активніше реагують з атомарним та іонізованим воднем в умовах низькотемпературної водневої плазми. Продукти взаємодії є леткими й здатними до іонізації водневою плазмою. Кінетика процесу істотно залежить від енергетики обробки – температури та концентрації електронів у водневій плазмі.

Електрохімічним методом синтезовані графеноподібні структури углерода на поверхності оксидованого титана. Виконано квантовохімічне моделювання

ние взаимодействия графеновой плоскости с атомами и молекулами водорода; показано, что энергетически вероятным является присоединение более реакционноспособного атомарного водорода, которое происходит по радикальному механизму. Исследовано поведение углеродных структур в водородной плазме; установлено, что кинетика процессов существенно зависит от энергетических параметров – температуры и концентрации электронов в плазме.

Ключевые слова: углерод, графен, водородная плазма, квантовохимическое моделирование

Graphene-like carbon structures have been synthesized on oxidized titanium by electrochemical method. A quantum chemical simulation has been carried out of the interaction between graphene plane and hydrogen atoms and molecules; adding more reactive atomic hydrogen due to radical mechanism has been shown to be the most probable energetically. The behavior of carbon structures in hydrogen plasma has been studied; the process kinetics has been found to depend essentially on the energy parameters: temperature and electron concentration in the plasma.

Key words: carbon, graphene, hydrogen plasma, quantum chemical simulation

1. *Molecular doping of graphene* / Wehling T.O., Novoselov K.S., Morozov S.V. et al. // *Nano Lett.* – 2008. – **8**, N 1. – P. 173–177.
2. *Yazyev O.V., Helm L. Defect-induced magnetism in graphene* // *Phys. Rev. B.* – 2007. – **75**, N 12. – P. 125408/1–125408/5.
3. *Sofa J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon* // *Phys. Rev. B.* – 2007. – **75**, N 15. – P. 153401/1–153401/4.
4. *Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations* // *Phys. Rev. B.* – 2008. – **77**, N 3. – P. 035427/1–035427/7.
5. *Пат. 67269 Україна, МПК C01 B 31/00. Спосіб отримання вуглецевого наноструктурного матеріалу* / В.М. Огенко, Л.С. Лисюк, С.В. Волков, А.П. Шпак // Оpubл. 15.06.04, бюл. № 6.
6. *Novel carbon nanostructures produced by electrochemical method* // L.S. Lysyuk, V.M. Ogenko, S.V. Volkov, A.P. Shpak / *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology, «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials».* – Springer, 2007. – P. 297–302.
7. *C:H-кластери у вуглецевих наноструктурах на поверхні окисдованих металів* / Лисюк Л.С., Набока О.В., Огенко В.М. та ін. // М-ли Міжнар. наук. конф. «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур». – Харків, 2009. – С. 280–283.
8. *Квантовохимическое моделирование реакционной способности поверхности углей с участием двойных связей* / Быков Д.А., Задерко А.Н., Дацюк А.М. и др. // *Теор. и эксперим. химия.* – 2008. – **44**, № 1. – С. 30–34.
9. *General atomic and molecular electronic-structure system: a review* / Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**, N 11. – P. 1347–1363.
10. *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts* / Ruiz-Vargas C.S., van der Zande A.M., Whitney W.S. et al. // *Nature.* – 2011. – **469**. – P. 389–392.
11. *Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process* / Li X., Magnuson C.W., Venugopal A. et al. // *Nano Lett.* – 2010. – **10**, N 11. – P. 4328–4334.
12. *Чеховский А.А. Влияние параметров плазмы аргона, водорода, кислорода и воздуха на свойства углеродных волокон и композитов на их основе* // *Современные проблемы физического материаловедения.* – К., 2002. – С. 58–70.