

УДК 544.653.3

ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2023 г. В. К. Кочергин^а*, Р. А. Манжос^а, Н. С. Комарова^а, А. С. Коткин^а, А. Г. Кривенко^а, И. Н. Крушинская^б, А. А. Пельменёв^б

^аФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бФГБУН Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, просп. Академика Семенова, 1/10, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kocherginvk@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принята к публикации 13.07.2022 г.

На основании анализа спектров оптической и акустической генерации, формы осциллограмм тока и напряжения, наряду с данными по характеристике электронной микроскопией, РФЭ- и ИК-спектроскопией синтезированных малослойных графеновых структур, предложена эмпирическая модель одностадийного расщепления графита под воздействием импульсной амбиполярной электролизной плазмы.

Ключевые слова: электрохимическое расщепление графита, электролизная плазма, малослойные графеновые структуры

DOI: 10.31857/S0023119322060092, **EDN:** DDJBFJ

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная (холодная) плазма, в которой температура электронов может достигать 1000–100000 К (0.1–10 эВ), а температура газа может поддерживаться на уровне комнатной, широко используется во многих областях промышленности, таких как производство электронных устройств (плазменное травление, напыление, плазменное осаждение из газовой фазы и т.д.) и модификация и синтез органических и неорганических материалов [1, 2]. При этом механизмы физико-химических процессов, происходящих в газовой неравновесной плазме и на границе с поверхностью обрабатываемого материала, можно считать достаточно изученными [3, 4]. Также широко распространено практическое использование (модификация поверхности конструкционных материалов, синтез наночастиц, водоподготовка и т.д., см., например, обзоры [5–7]) жидкофазного варианта неравновесной плазмы, так называемой электролизной плазмы (ЭП), образующейся при подаче на находящиеся в растворе электроды высоковольтного напряжения. В то же время, в отличие от газовой плазмы, несмотря на большое количество научных публикаций, для ЭП отсутствует строгое понимание и кинетическая формализация физико-химических процессов, протекающих как в самой плазме, так и на границах раздела

плазма/электрод и плазма/жидкость вследствие их многообразия и малоизученности.

Целью представленной работы является изучение механизма расщепления графита под воздействием ЭП, образующейся при подаче на электрод импульсов напряжения амплитудой 150–300 В и высокой скоростью нарастания $\sim 3 \times 10^8$ В/с. В таких условиях к ключевым процессам, происходящим на и вблизи интерфейса графит/раствор, можно отнести взрывное выделение газообразных продуктов электродных реакций и инъекцию их активных интермедиатов (ИМ) в поверхность электрода, вскипание перегретой жидкости и образование парогазовой оболочки (ПГО), ионизацию газа в этой оболочке и создание вокруг электрода неравновесной низкотемпературной плазмы, а также вполне вероятное наличие значимых кавитационных, электрофлотационных и гидродинамических эффектов. В данной работе на основании анализа спектров оптической и акустической генерации, формы осциллограмм тока и напряжения, наряду с данными по характеристике электронной микроскопией, РФЭ- и ИК-спектроскопией, синтезированных малослойных графеновых структур (МГС), предложена феноменологическая модель, в первом приближении описывающая одностадийное плазмозлектрохимическое расщепление графита с образованием графеновых наноструктур, функционализированных различными кислород-

содержащими группами. Необходимо отметить, что, как правило, имеющиеся в литературе экспериментальные результаты и модельные представления, тем или иным образом связанные с ЭП, в отличие от нашего случая относятся только к стационарным или квазистационарным условиям наложения потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по расщеплению графита осуществляли в водных растворах 0.3–1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на управляемой компьютером установке собственной конструкции, которая позволяет подавать на графитовые электроды, погруженные в раствор электролита, заданную последовательность импульсов напряжения амплитудой до 300 В с временем нарастания ~ 1 мкс и длительностью 10 мс. В качестве электродов использовали два стержня реакторного графита ГР-280 одинаковой длины и разным сечением – 10×10 мм и 2×2 мм, см. рис. 1. При использовании существенно отличающихся по размерам электродов образование ЭП происходит при достижении высокой плотности тока (> 20 А/см²) на электроде меньшего размера. В зависимости от полярности импульсов напряжения добивались образования либо катодной ($U = -150$ В), либо анодной ($U = 300$ В) электролизной плазмы. Подробное описание установки приведено в [8]. Использование столь короткого времени нарастания импульсов высокого напряжения (~ 1 мкс) обусловлено пористой природой графитовых электродов, что с неизбежностью приводит к неравноступности для приложенного потенциала разных областей электрода по мере удаления от его поверхности. За время ~ 1 мкс электрическое поле не успевает проникнуть в глубину пор графитового электрода, вследствие чего ток распределяется крайне неравномерно по его толщине. В результате импульсного воздействия локальная плотность тока имеет максимальную величину вблизи поверхности электрода, где облегчена подача компонентов в зону реакции и минимальны омические потери в электролите. Таким образом, совокупность физико-химических процессов, приводящих к расщеплению графита, локализована в узком поверхностном слое, что и приводит к малой толщине отщепляющихся МГС (3–5 нм) [9].

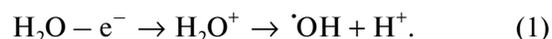
Спектры излучения при генерации анодной и катодной плазмы регистрировались с помощью высокоскоростного оптоволоконного спектрометра AvaSpec-ULS-2048XL-UA50-USB2 со спектральным диапазоном 200–1100 нм и разрешением 2.0 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены типичные осциллограммы зависимостей напряжения и тока от времени ($U(t)$ – кривая 1 и $I(t)$ – кривая 2 соответственно),

зарегистрированные в процессе расщепления графитовых электродов под воздействием электролизной плазмы. На диаграмме $I(t)$ (рис. 2б) можно достаточно четко выделить три участка – первый (I) практически линейный рост тока до максимального значения за ~ 1 мкс синхронно с ростом потенциала, второй (II) квазистационарный, на котором ток примерно постоянен, длительностью ~ 0.5 –1.0 мс и третий (III) участок падения тока до нуля с характерным временем спада ~ 1.5 мс. Важно отметить, что при этом $U(t)$ имеет форму практически идеального прямоугольного импульса длительностью около 10 мс, т.е. практически нулевой ток через ячейку наблюдается при разности потенциалов электрода ~ 300 В для времени более 2 мс.

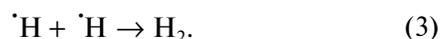
Можно предположить, что при расщеплении под действием анодной ЭП на первом этапе (участок I, рис. 2б) вследствие высокой скорости нарастания напряжения в поверхностном слое графита происходит интенсивная генерация ИМ электролиза воды, наиболее активными из которых являются радикалы $\cdot\text{OH}$, образующиеся на поверхности анода в результате одноэлектронного окисления воды в соответствии с приведенной схемой:



Образующиеся $\cdot\text{OH}$ -радикалы атакуют sp^2 -гибридизованные атомы углерода на поверхности и краевых участках базальных плоскостей графита [10], в результате чего, как правило, образуются вицинальные группы –ОН (стадия I, рис. 3). В дальнейшем (стадия II) такие функциональные группы могут рекомбинировать в эпоксидные группы (реакция IIa), а также подвергаться химическому или электрохимическому окислению с последующим образованием карбонильных (реакция IIb) и карбоксильных (реакция IIc) кислородсодержащих функциональных групп (КФГ).

Что касается расщепления графита в режиме катодной электролизной плазмы, то можно предположить, что физические аспекты его механизма в общем аналогичны таковым для анодной плазмы, на что указывает практическое совпадение $I(t)$ -зависимостей для обоих случаев (рис. 2б).

В то же время необходимо отметить важный фактор, различающий эти режимы. На первой стадии расщепления графита основными продуктами, образующимися в приэлектродном пространстве катода в результате восстановления воды, являются гидроксид-ионы OH^- , и H-атомы, которые рекомбинируют с образованием молекулярного водорода:



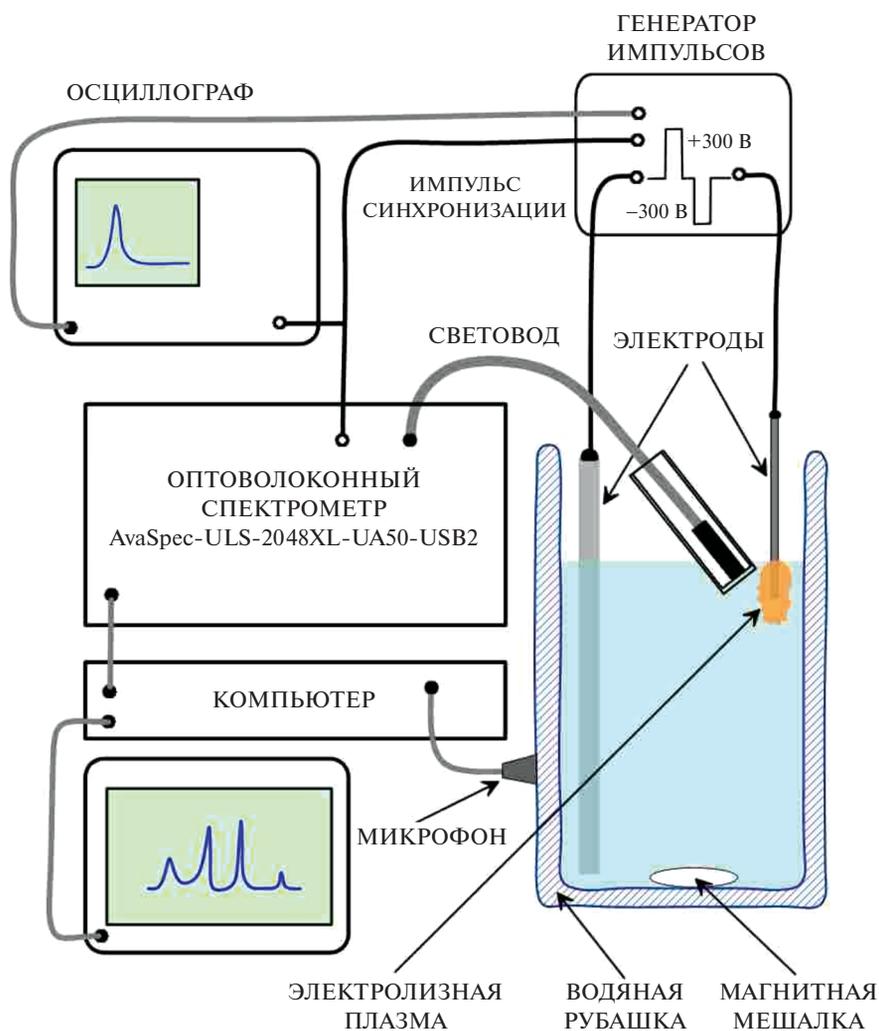
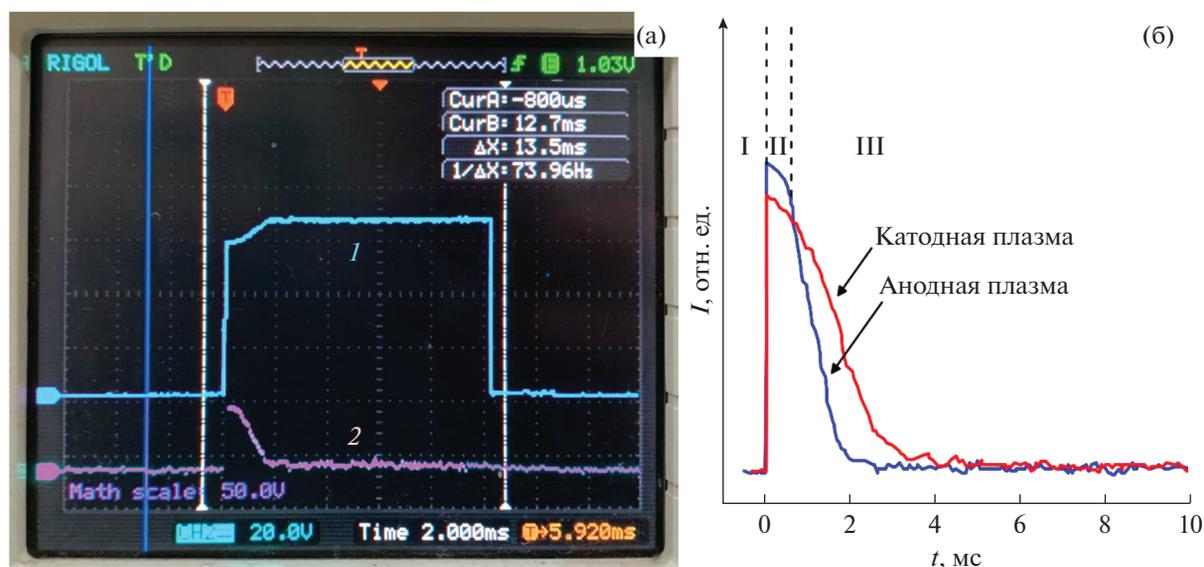


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Рис. 2. Типичные зависимости $U(t)$ (кривая 1) и $I(t)$ (кривая 2) при плазмоэлектрохимическом расщеплении графита (а); диаграмма тока, протекающего через ячейку в режиме анодной и катодной плазмы (б).

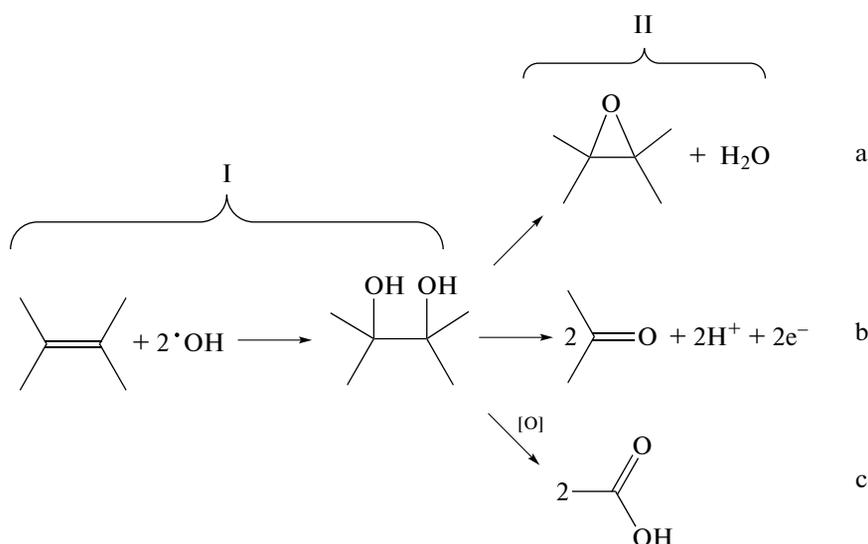


Рис. 3. Схема электрохимического расщепления графита.

Важно отметить, что по реакционной способности $\cdot\text{H}$ заметно уступает $\cdot\text{OH}$ [11], который является основным интермедиатом при расщеплении графита в режиме анодной плазмы. Наличие различных КФГ на поверхности или на краевых участках образующихся графеновых структур было подтверждено методами ИК- и РФЭ-спектроскопии [8, 12]. Следует заметить, что в режиме расщепления графита под воздействием анодной электролизной плазмы на поверхности синтезированных наночастиц наблюдается более высокое содержание кислорода с преобладанием карбонильных групп, чем для режима катодной плазмы [12]. Это связано, во-первых, с высокой окислительной способностью различных интермедиатов (главным образом радикалов $\cdot\text{OH}$), а во-вторых, с присутствием молекул газообразного кислорода, выделяющихся в процессе электролиза воды. В противоположность этому, преобладающими КФГ на поверхности МГС, синтезированных в режиме катодной ЭП, являются эпоксидные группы. Можно предположить, что после образования вицинальных групп на краях базальных плоскостей вследствие взаимодействия с OH^- [8] и их рекомбинации до эпоксидных групп (реакция IIa, рис. 3), последующее окисление (реакции IIb и IIc) происходит лишь в малой степени. Это является отличительной особенностью расщепления в режиме катодной плазмы, при котором практически отсутствуют ИМ, обладающие окислительной способностью.

Функционализация приводит к увеличению расстояния и ослаблению Ван-дер-Ваальсового притяжения между базальными плоскостями краевых участков графита, в результате чего облегчается проникновение сульфат-анионов SO_4^{2-}

и молекул воды в межплоскостное пространство, что способствует расслаиванию графита на графеноподобные структуры. Следует отметить, что образование газообразных веществ в результате электролиза также благоприятствует отщеплению графеновых структур от материкового графитового электрода.

На этапе II (рис. 2б) происходит образование сплошной, но неустойчивой ПГО и формируется однородное свечение на поверхности электрода в результате образования дуговых микроразрядов. Вследствие малой толщины этой оболочки, напряженности электрического поля достаточно для ионизации компонентов электролита и молекул кислорода, т.е. образования низкотемпературной неравновесной плазмы. В работе [13] было показано, что вклад в образование ПГО помимо выделяющихся газообразных веществ, также вносят газообразные продукты, преимущественно водяной пар, образующийся в результате локального вскипания электролита в приэлектродной области. В прохождении электрического тока через ПГО участвуют два вида носителей заряда. Это анионы, эмитированные из электролита под действием электрического поля или, собственно, сам электролит, периодически контактирующий с анодом. Наличие $\cdot\text{OH}$, возбужденных Н-атомов и других активных частиц подтверждается результатами спектрального анализа наблюдаемого свечения анодной и катодной плазмы (рис. 4). Спектр излучения состоит из суперпозиции континуума и спектральных линий, которые относятся к промежуточным соединениям, где наиболее интенсивный пик наблюдается для радикалов $\cdot\text{OH}$, наряду с возбужденными атомами Н, О и С.

Наблюдаемое свечение представляет собой люминесценцию, вызванную релаксацией воз-

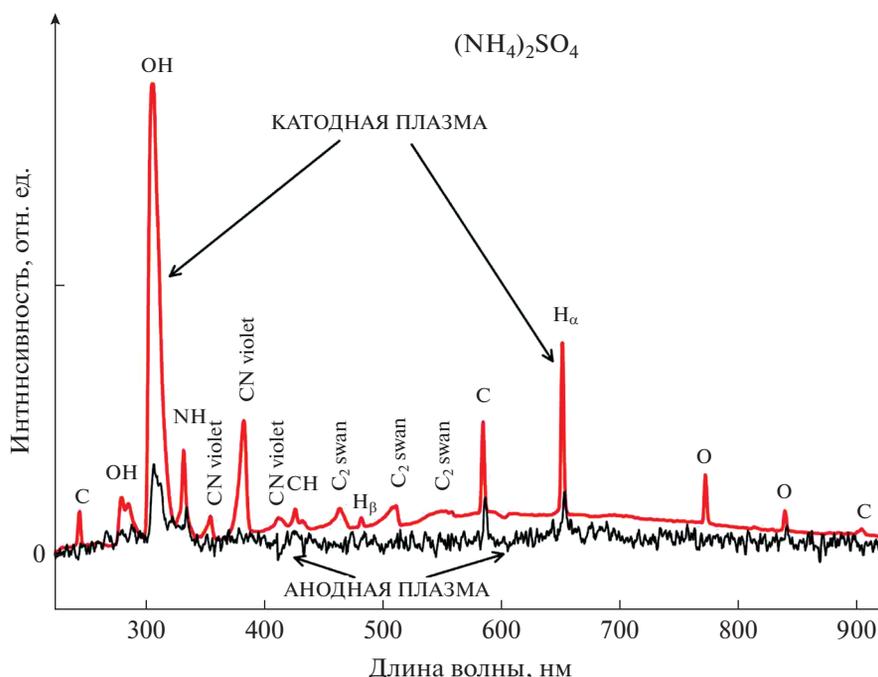
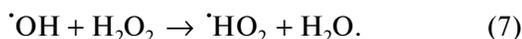
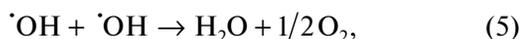
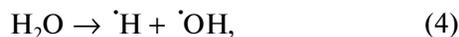


Рис. 4. Спектр излучения при генерации анодной и катодной плазмы.

бужденных частиц на поверхности электрода. В согласии с современными представлениями, в водных растворах для электролизной плазмы характерен ряд радикальных и ион-радикальных реакций между ИМ (реакции (3)–(7)), образованными в результате диссоциации водяного пара в электрическом разряде [14, 15].



Таким образом, в электролизной плазме содержатся те же активные ИМ, что и на поверхности графитового электрода при окислении и восстановлении воды. Не вызывает сомнения, что поверхность отщепленных от материкового графита МГС будет так же подвергаться функционализации во время их нахождения в объеме плазмы. При этом наблюдается интересная особенность плазмоэлектрохимического синтеза, состоящая в том, что при одинаковых экспериментальных условиях расщепление в режиме катодной электролизной плазмы сопровождается существенно более интенсивной световой и акустической генерацией по сравнению с расщеплением в режиме анодной ЭП. Этот вывод следует как из сравнения интенсивностей свечения различных видов плазмы, приведенных на рис. 5, так и из отношения сигнал/шум регистрируемых при одинаковых усло-

виях спектров на рис. 4. Представляется вполне вероятным, что это обусловлено импульсным горением молекулярного водорода, образующегося при рекомбинации $\cdot\text{H}$ в ПГО. По этой причине спектр катодной плазмы существенно богаче, чем анодной и содержит интенсивные атомарные и молекулярные линии. Наблюдаются атомарные линии кислорода O (777 и 844 нм), серии Бальмера водорода H_α (656 нм), H_β (486 нм) и углерода C (427.8 и 909.4 нм) [16]. Также присутствуют в спектре характерные для лазерной плазмы графена полосы Свана молекул углерода (C_2 Swan, $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, $\Delta v = 0, -1, +1$) [3], фиолетовой системы цианогена (CN violet, $\text{B}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Sigma^+$, $\Delta v = 0, -1, +1$) [4], имидогена NH ($\text{A}^3\Pi_i - \text{X}^3\Sigma^-$, $\Delta v = 0$) и CH ($\text{A}^2\Delta - \text{X}^2\Pi$, $\Delta v = 0$) [17]. Полоса радикала $\cdot\text{OH}$ ($\text{A}^2\Sigma^+ - \text{X}^2\Pi$) (0–0) при ~309 нм оказывается относительно самой сильной группой линий.

Ключевым процессом этапа III (рис. 2б) является интенсивное выделение тепла в ПГО, обусловленное ее существенно большим электрическим сопротивлением по сравнению с сопротивлением графита и электролита. При достижении определенной температуры происходит взрывное вскипание раствора, приводящее к кардинальному расширению ПГО и сопровождающееся интенсивной акустической генерацией, максимум интенсивности которой приходится на время окончания импульса тока, см. рис. 5в.

Представляется очевидным, что звуковая генерация порождается гидроударом в растворе электролита, близким по своему воздействию на электрод к

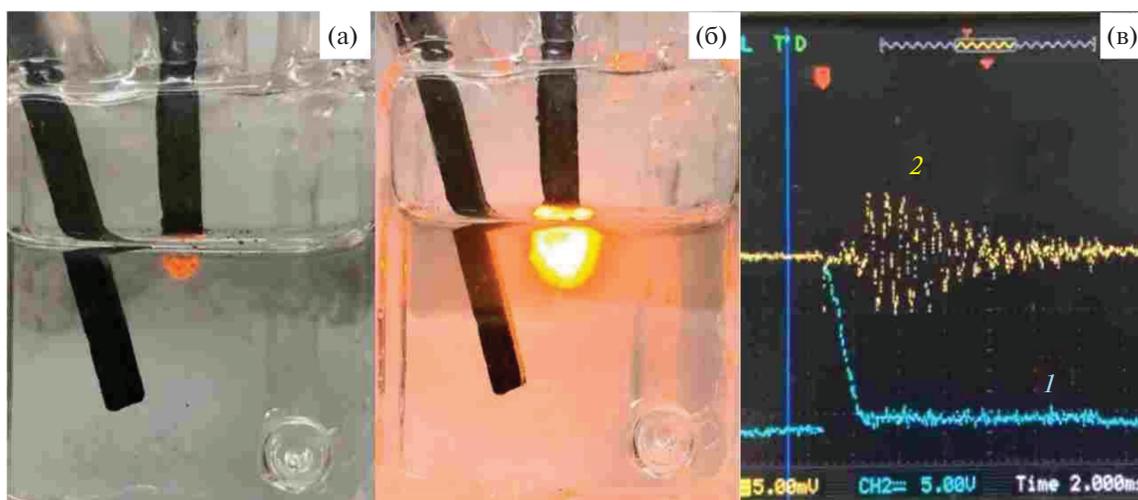


Рис. 5. Изображение анодной (а) и катодной (б) плазмы и зависимости тока (кривая 1) и акустического сигнала (кривая 2) от времени при плазмоэлектрохимическом расщеплении графита (в).

ультразвуковому излучению. При этом напряженности поля уже недостаточно для ионизации ПГО, что приводит к изоляции электрода от раствора электролита, следствием чего является падение тока до близких к нулю величин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предложенной модели можно сделать следующие качественные выводы о специфике процессов расщепления при импульсном плазмоэлектрохимическом воздействии.

1. Расщепление графита сопровождается модификацией его поверхности и, соответственно, поверхности отщепляемых наноструктур в результате химических и электрохимических реакций высокоактивных радикалов, ион-радикалов, возбужденных атомов и молекул.

2. Высокая скорость нарастания импульсного напряжения приводит к двум специфическим эффектам: наличию гидроудара при взрывном вскипании электролита, способствующем отщеплению графеновых структур, и незначительной глубине проникновения электрического поля в графитовый электрод, обеспечивающей малую толщину синтезируемых частиц.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по темам Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 и АААА-А18-118112290069-6 с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИПХФ РАН и Научного центра РАН в Черноголовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu C.J., Vissokov G.P., Jang B.W.L. // *Catal. Today*. 2002. V. 72. № 3–4. P. 173.

2. Kizling M.B., Jaras S.G. // *Appl. Catal.*, A. 1996. V. 147. № 1. P. 1.
3. Lebedev V.F., Rabchinskii M.K., Kozlyakov M.S., Stepanov D.N., Shvidchenko A.V., Nikonorov N.V. and Vul A.Y. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2018. V. 33. P. 240.
4. Mousavi S.J., Farsani M.H., Darbani S.M.R., Asadorian N., Soltanolkotabi M., Majd A.E. // *Appl. Opt.* 2015. V. 54. № 7. P. 1713.
5. Belkin P.N., Kusmanov S.A. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021. V. 57 №. 1. P. 19.
6. Sikdar S., Menezes P.V., Maccione R., Jacob T., Menezes P.L. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. №. 6. P. 1375.
7. Кравченко А.В., Кублановский В.С., Пивоваров А.А., Пустовойтенко В.П. // Низкотемпературный плазменный электролиз: теория и практика. М.: Днепропетровск ООО “Акцент ПП”, 2013. 222 с.
8. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P. // *Instrum. Sci. Technol.* 2019. V. 47. P. 535.
9. Kotkin A.S., Kochergin V.K., Kabachkov E.N., Shulga Y.M., Lobach A.S., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // *Mater. Today Energy*. 2020. V. 17. P. 100459.
10. Parvez K., Wu Z.S., Li R.J., Liu X.J., Graf R., Feng X.L., Mullen K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 16. P. 6083.
11. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. № 2. P. 513.
12. Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G. // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 851. P. 113440.
13. Belkin P.N., Kusmanov S.A. // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2016. V. 52. № 6. P. 531.
14. Sengupta S.K., Singh R., Srivastava A.K. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. № 7. P. 2209.
15. Engel A. Von // *Ionized Gases*. Oxford: Clarendon Press, 1965. P. 222.
16. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), <https://physics.nist.gov/asd>
17. Ferus M., Kubelik P., Knížek A., Pastorek A., Sutherland J., Civiš S. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7 № 1. P. 1.