

PACS numbers: 61.48.Gh, 63.22.Rc, 68.37.Hk, 78.30.Na, 81.05.ue, 82.45.Yz, 88.30.rh

Структурні характеристики графенових вуглецевих наноматеріалів

С. Я. Бричка¹, Н. П. Супрун², Д. С. Леонов³

¹Інститут газу НАН України,
вул. Дегтярівська, 39,
03113 Київ, Україна

²Київський національний університет технологій та дизайну,
ул. Немировича-Данченко, 2,
01011 Київ, Україна

³Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
04070 Київ, Україна

Метою роботи є розвиток уявлень про графенові добавки, які можна застосовувати в комерційно доступних потужних літій-йонних батареях. З використанням методів електронної мікроскопії та спектроскопії в ІЧ-діапазоні встановлено, що зразки графенових матеріалів, одержаних ультразвуковим диспергуванням графіту в середовищі органічного розчину, містять, в основному, багат шарові графени. За даними спектроскопії вони мають sp^3 -дефекти, які зумовлені хемосорбцією Оксигену та діамантоподібними структурними фрагментами. ІЧ-спектроскопічні дослідження виявили C–O- та C–C-коливання при 1082–1060 cm^{-1} . Встановлено, що в графітовому масиві, порівняно з мікрографітом, відбувається збільшення інтенсивності 2D-піка та пониження інтенсивності D-піка. У КРС-спектрах графенів виявлено зсув 2D-смуг у короткохвильову область щодо графіту на 11 cm^{-1} . Детальна аналіза 2D-смуги показала, що вона має асиметричний широкий профіль із максимумом при 2736 cm^{-1} . Максимум зсунуто в короткохвильову область порівняно з висококристалічним графітом при 2747 cm^{-1} ; одношаровий графен має позицію при 2717 cm^{-1} .

The purpose of the work is to develop ideas about graphene additives that can be used in commercially available high-power lithium-ion batteries. Using the methods of electron microscopy and spectroscopy in the IR range, it is found that samples of graphene materials obtained by ultrasonic dispersion of graphite in an organic solution contain mainly multilayer graphene. According to spectroscopy, they have numerous carbon sp^3 defects, which are due to chemisorbed oxygen and diamond-like structural fragments. IR spectroscopic studies reveal C–O- and C–C-oscillations at 1082–1060 cm^{-1} . As established, in the

graphite array compared to micrographite, there is an increase in the intensity of the $2D$ peak and a decrease in the intensity of the D peak. In the IR spectra of graphenes, a shift of the $2D$ band to the short-wavelength region relative to graphite by 11 cm^{-1} is revealed. Detailed analysis of the $2D$ band of the graphene sample shows that it has an asymmetric wide profile with a maximum at 2736 cm^{-1} . The position of the maximum is shifted to the short-wavelength region in comparison with high-crystalline graphite at 2747 cm^{-1} ; single-layer graphene has a band at 2717 cm^{-1} .

Ключові слова: графен, структура, спектроскопія, енергія, акумулятори, системи зберігання енергії.

Key words: graphene, structure, spectroscopy, energy, batteries, energy storage systems.

(Отримано 13 травня 2021 р.)

1. ВСТУП

Графеновий матеріал нещодавно було впроваджено в якості електропровідної добавки у літій-йонні батареї. При оптимальному змішуванні з базою він утворює тривимірну електропровідну мережу катодного матеріалу. Це збільшує провідність матеріалу і швидкість зарядки батареї. З огляду на перевагу електропровідної графенової добавки перед іншими типами вуглецю можна очікувати її широкого застосування в комерційно доступних потужних літій-йонних батареях. Слід зазначити, що неграфенові вуглецеві добавки перешкоджають щільному укладанню графенових структур, поліпшуючи катодні електрохімічні характеристики [1].

Графен і похідні широко використовуються в Li-S-батареях, ефективно поліпшуючи їхні електрохімічні характеристики завдяки видатній механічній міцності, виключній провідності та великій питомій поверхні. Графенові листи взаємодіють з полісульфідом літію та тим поліпшують використання в цілому функціонального матеріалу. Графенові матеріали були також використані в якості підсилувача провідності в твердих електролітах. Нещодавно було встановлено, що графен у літійових анодах запобігає зростанню дендритів і спонтанній деградації аноди. Дослідники сподіваються, що графенові добавки та їхні похідні поліпшать або змінять Li-S-батареї [2].

Нестача літійових ресурсів обмежує розвиток систем зберігання енергії. Натрій-йонні акумулятори мають шанс стати альтернативою наявним джерелам зберігання енергії. Серед усіх запропонованих акумуляторних матеріалів оксиди металів мають високу теоретичну ємність (наприклад, $1150, 1007, 674, 890\text{ mAh}^{-1}$ для SnO, Fe₂O₃, CuO, NiCo₂O₄ відповідно). Дешеві оксиди металів легко можуть вписатися у великомасштабне виробництво систем накопи-

чення енергії. Перешкодою на шляху використання оксидних матеріалів є їхня низька кулонівська ефективність. Один з підходів для вирішення проблеми, який на сьогодні відпрацьовується, — це створення металооксид–графенових композитів з індивідуальною структурою та контрольованим складом. Гібриди з унікальними структурами показали відмінні властивості зберігання йонів Натрію. Як резюмують дослідники, причиною посилення електрохімічної продуктивності є створення графенового сприятливого середовища зародження наночастинок оксиду (активний матеріал рівномірно розподілений у наночастинки). Наночастинки, закріплені на листах, мають підвищену електрохімічну активність. Припускають, що графен з великою площею поверхні в композиті працює як 2D/3D-провідна структура, яка забезпечує багатовимірні шляхи дифузії йонів і значно нівелює опір перенесення йон–електрон. Графенова гнучкість також зменшує об'ємне розширення оксидів металів під час циклу зарядки–розрядки [3]. Графеновими перевагами є невеликий об'єм, густина, стійкість до температурних змін, що використовуються в численних застосуваннях, таких як електрохімія, наноелектроніка, біотехнологія. Для реалізації конкретних завдань одержують нанокompозитні матеріали — полімер–графен, оксид–графен і вуглецеве волокно–графен [4].

Достатньо складна синтеза та висока ціна графенових пластин обмежують їхнє використання в комерційних продуктах. Змінюючи параметри підготовки матеріалу, можна одержати такі графенові композитні структури: частинки активного катодного матеріалу, закріплені на графеновому шарі, змішані з ним, загорнуті або укладені в ньому. До сих пір не зрозуміло, які з цих структур пропонують ліпші катодні електрохімічні властивості. Часто в публікаціях не вистачає фізико-хімічних характеристик графенового матеріалу в якості електронопровідної добавки для катода акумуляторів, що обмежує рішення фундаментальних проблем систем зберігання енергії [5].

Метою даної роботи є розвиток уявлень про графенові добавки для акумуляторів з використанням комплексу фізико-хімічних досліджень одержаних матеріалів.

2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Графенові матеріали одержували ультразвуковим диспергуванням графіту в середовищі органічного розчинника. Матеріали характеризували сканувальною електронною мікроскопією (СЕМ; прилад MIRA3 LMU, Tescan) з роздільною здатністю до 1 нм. Для СЕМ-мірянь зразки готували попереднім диспергуванням у воді та нанесенням на алюмінійове підложжя, висушуванням при 100°C. Спектри комбінаційного розсіяння світла (КРС) матеріалів реєстрували з використан-

ням подвійного монохроматора, охолоджуваним фотоелектронним помножувачем в режимі підрахунку фотонів з розрізненням у $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Для збудження використовували випромінення Ar^+ -лазера з довжиною хвилі у 488 нм. Інфрачервоні (ІЧ) спектри наноматеріалів вимірювали за кімнатної температури на спектрометрі IR Affinity-1, Shimadzu в області $4000\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ з використанням приставки порушеного повного внутрішнього відбивання, з 32-кратним накопиченням сигналу та невизначеністю приладу у $\pm 2 \text{ см}^{-1}$. Зразки готували нанесенням і висушуванням суспензії за кімнатних умов.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Термін «графен» відносять, в першу чергу, до вуглецевої частинки з одного графенового шару. Описано дво- та більше шарові графенові частинки, властивості яких визначаються кількістю шарів, а не в цілому макрочастинкою графіту. Верхню межу кількості графенових шарів визначають функцією властивості, відмінною від графіту, яка встановлюється в кожному конкретному випадку експерименту. Багато дослідників підходять з формальної точки зору та говорять про 100–150 шарів. Ряд фахівців асоціюють термін з масивом матеріалу — сумішшю частинок з різною кількістю графенових шарів, іноді включаючи графіт.

Зразки масивів одержаних графенових матеріалів досліджували методом СЕМ. Слід зазначити, що атомно-силова мікроскопія з роздільною здатністю близько 0,01 нм є найбільш інформативним підходом у встановленні структури наноматеріалів [6]. При невеликому збільшенні спостерігали глобули розміром 50–150 мкм (рис. 1, а). Збільшення до 10^6 разів дало можливість виявити графенові шари, які не відносяться до кристалічного графіту (рис. 1, б, в). Внаслідок закручування частинок лише іноді вдається визначити кількість шарів на зображеннях (рис. 1, з); виявили графен із трьома шарами. Очевидно, що матеріали відносяться до нанорозмірних, які мають розмір до 100 нм в одному із вимірів.

У КРС-спектрах характерними є позиція, напівширина та відносна інтенсивність спектральних смуг, які визначаються структурою вуглецю. Зазвичай спектри КРС багат шарових вуглецевих нанотрубок, синтезованих хемічним методом, мають дві обговорювані смуги: в області 1590 см^{-1} (G -смуга, тангенційна мода E_{2g} симетричних валентних коливань sp^2 -гібридизованих зв'язків вуглецю) і близько 1340 см^{-1} (D -смуга, зумовлена повносиметричним коливанням A_{1g} ароматичних sp^2 -гібридизованих кілець вуглецю). Відомі й спектральні лінії КРС для погано впорядкованого графіту в межах $1570\text{--}1585 \text{ см}^{-1}$ і $1350\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ [7].

Графен має три інформативні смуги поглинання — G , D , $2D$ (обертон D -смуги), і зазвичай графен ідентифікують якісно за формою

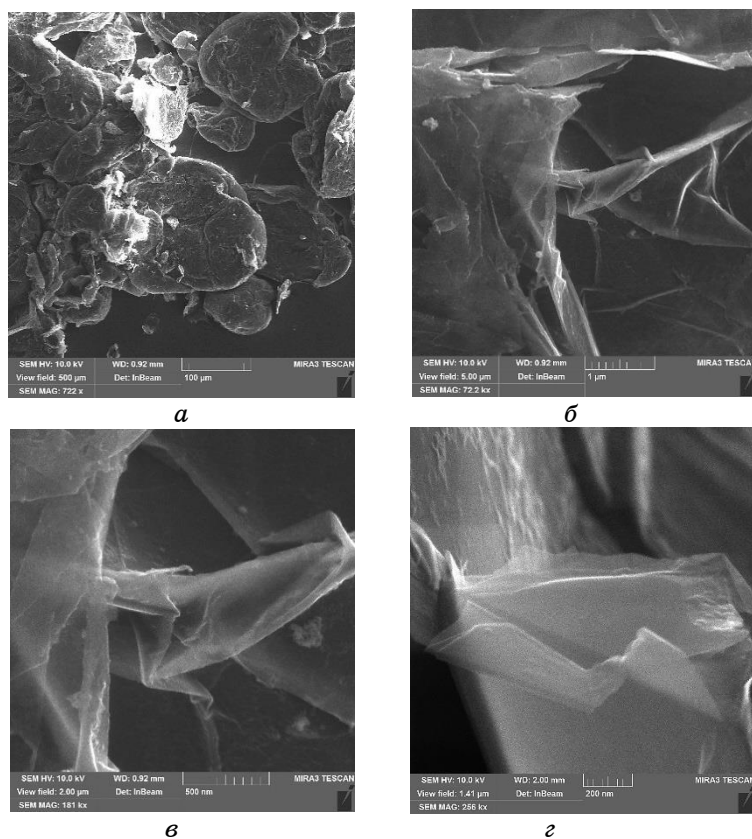


Рис. 1. SEM-зображення графенових матеріалів за різних збільшень.¹

та положенням лінії $2D$ -типу. У разі одного графенового шару смуга має вигляд характерного гострого, інтенсивного та симетричного піка. $2D$ -смуги графенових масивів є асиметричними — це їхня відмітна риса. Ідентифікація одношарових, двошарових або багатшарових графенових матеріалів проводиться за $2D$ -модю; одночасно G - і D -смуги також змінюють свою інтенсивність і положення. Наприклад, відносна інтенсивність G -піку збільшується зі зростанням числа шарів [8].

Виявлено, що в графеновому масиві в порівнянні з мікрографітом відбувається збільшення інтенсивності $2D$ -піку та пониження інтенсивності D -піку (рис. 2). Такий спектральний прояв характерний для графенових масивів за формування їх з графітів. Детальна аналіза $2D$ -смуги графенового зразка показала, що вона має асиметричний широкий профіль з максимумом при 2736 cm^{-1} . Положення максимуму зсунуто в короткохвильову область у порівнянні з

висококristалічним графітом при 2747 см^{-1} , один графенів шар має смугу при 2717 см^{-1} . Очевидно, що одержаний зразок містить, в основному, багат шарові графенові масиви.

СЕМ-зображення досліджуваного для порівняння мікрографіту переважно з розміром частинок у $100\text{--}200\text{ нм}$ наведено на рис. 3.

На відміну від КРС-спектроскопії (пов'язаної зі зміною поляризованості хемічного зв'язку), в ІЧ-спектрах матеріалів спостерігають коливання зв'язків зі зміною дипольного моменту. Разом ці методи дають повну картину коливань хемічних зв'язків вуглецевого матеріалу. В одержаних графенових матеріалів виявлено слабкі смуги поглинання в інтервалі $1600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Порівнюючи

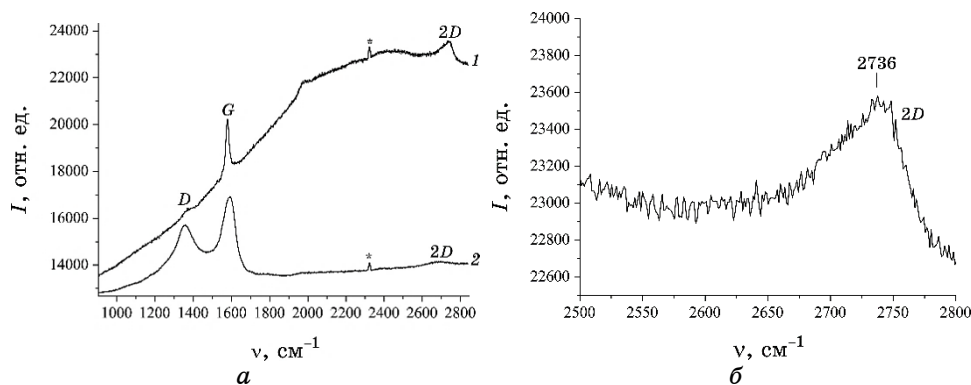


Рис. 2. Спектри КРС графенових (1) і графітових (2) вуглецевих матеріалів і спектральна область $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ для графенових зразків (б), * — плазмові лінії збуджувального лазера.²

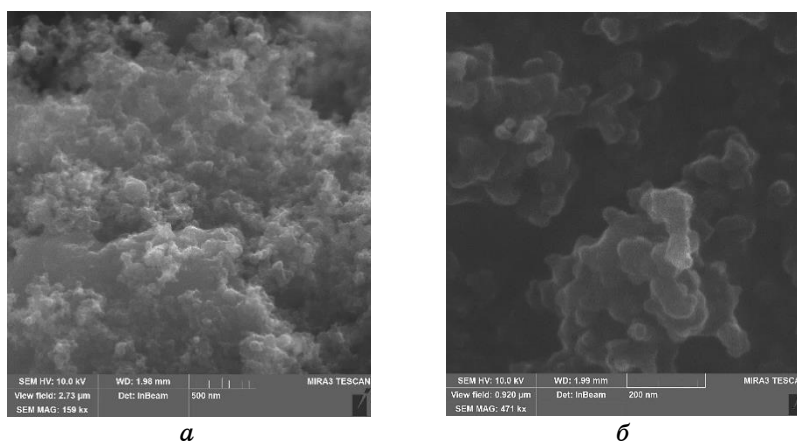


Рис. 3. СЕМ-зображення мікрографіту.³

характеристичні частоти органічних матеріалів і одержані нами експериментальні дані, широкі плазмони з максимумами при 1534 та 1518 cm^{-1} віднесені до вуглець-вуглецевих коливань, подібних до ароматичних поліциклічних вуглеводнів з ізольованими подвійними зв'язками. Графенова сітка має близьку до поліциклів природу sp^2 -гібридизації електронів у вуглецевій площині. В ідеальному графеновому зразку не спостерігається зміна дипольного моменту, але при порушенні його цілісності внаслідок виникнення дефектів такі коливання проявляються [7, 9]. Максимуми поглинання при 1082 і 1060 cm^{-1} корелюють з валентними коливаннями одиночних зв'язків Карбон–Оксиген. Очевидно, що Оксиген є дефектом графенових шарів, який викликає sp^3 -гібридизацію вуглецю. Поглинання подвійних зв'язків Карбон–Оксиген вище 1690 cm^{-1} нами не виявлено. Максимум поглинання при 868 cm^{-1} , на наш погляд, пов'язаний із порушеннями графенової симетрії через sp^3 -дефекти та віднесений до колективних коливань вуглецевого скелету.

Використання вуглецевих наноматеріалів у композиційних матеріалах часто вимагає підвищеної, на рівні хемічних зв'язків, взаємодії наповнювача та матриці. Зазвичай вона відбувається через функціональні групи, дефекти графенових шарів. ІЧ-спектроскопічна аналіза наноматеріалів засвідчила значну кількість вуглецевих sp^3 -дефектів. Одержані графенові матеріали представляють інтерес для

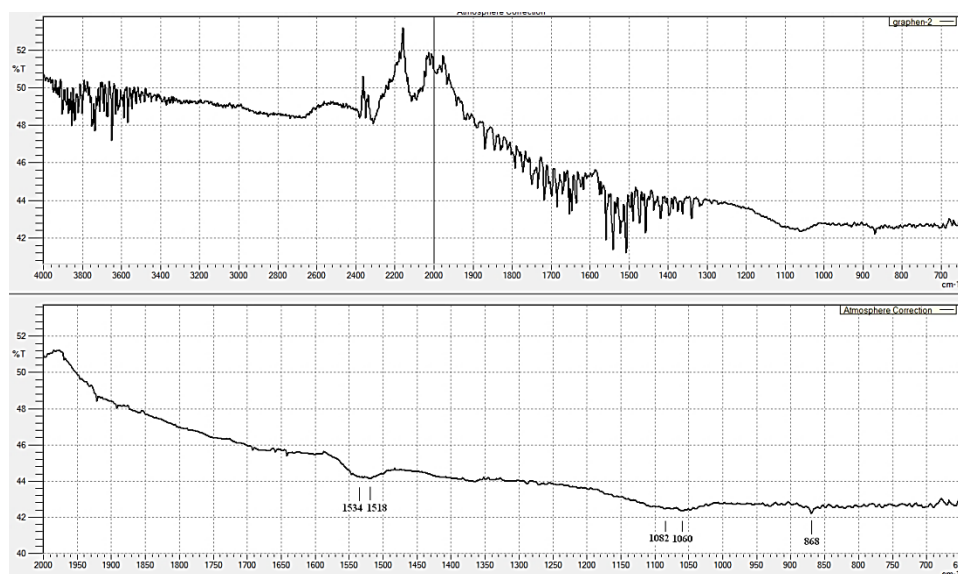


Рис. 4. ІЧ-спектри вуглецевого наноматеріалу: зверху — повний, знизу — в області коливань каркасу після корекції сигналів атмосфери та згладжування.⁴

використання в композиційних системах.

4. ВИСНОВКИ

Було синтезовано графенові матеріали, які складаються переважно з багат шарових структур, що за даними КРС- та ІЧ-спектроскопії мають численні вуглецеві sp^3 -дефекти, зумовлені хемосорбованим Оксигеном і алмазоподібними структурними фрагментами. Одержані графенові наноматеріали з встановленими фізико-хімічними характеристиками можуть бути протестовані в якості добавок для використання в системах накопичення і зберігання енергії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. G. Kucinskis, G. Bajars, and J. Kleperis, *Journal of Power Sources*, **240**: 66 (2013).
2. Y. Zhang, Z. Gao, N. Song, J. He, and X. Li, *Materials Today Energy*, **9**: 319 (2018).
3. L. Wang, Z. Wei, M. Mao, H. Wang, Y. Li, and J. Ma, *Energy Storage Materials*, **16**, January: 434 (2019); doi.org/10.1016/j.ensm.2018.06.027
4. A. A. Lawal, *Biosensors and Bioelectronics*, **141**, September: 111384 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111384>
5. А. В. Елецкий, И. М. Искандарова, А. А. Книжник, Д. Н. Красиков, *Успехи физ. наук*, **181**, № 3: 233 (2011); A. V. Eletskiy, I. M. Iskandarova, A. A. Knizhnik, and D. N. Krasikov, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **181**, No. 3: 233 (2011) (in Russian).
6. Г. Я. Колбасов, М. О. Данилов, И. А. Слободянюк, И. А. Русецкий, *Укр. хим. журн.*, **80**, № 7: 3 (2014); G. Ya. Kolbasov, M. O. Danilov, I. A. Slobodyanyuk, and I. A. Rusetsky, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **80**, No. 7: 3 (2014) (in Russian).
7. I. V. Yanchuk, E. O. Koval's'ka, A. V. Brichka, and S. Ya. Brichka, *Ukr. J. Phys.*, **54**, No. 4: 407 (2009).
8. A. C. Ferrari, *Solid State Communications*, **143**: 47 (2007).
9. С. Я. Бричка, Б. В. Паляница, Т. В. Кулик, А. В. Бричка, Е. А. Ковальская, *Укр. хим. журнал*, **74**, № 10: 77 (2008); S. Ya. Brichka, B. V. Palyanitsa, T. V. Kulik, A. V. Brichka, E. A. Kovalskaya, *Ukr. Khim. Zhurn.*, **74**, No. 10: 77 (2008) (in Russian).

¹The Gas Institute, N.A.S. of Ukraine,
39, Dehtyariivska Str.,
UA-03113 Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design,
2, Nemyrovych-Danchenko Str.,
UA-01011 Kyiv, Ukraine

³Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,
13, Pokrovs'ka Str.,
UA-04070 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. SEM images of graphene materials at various magnifications.

² Fig. 2. Spectra of Raman scattering of the graphene (1) and graphite (2) carbon materials and spectral region 2500–2800 cm^{-1} for graphene samples (b), *—plasma lines of the excitation laser.

³ Fig. 3. SEM image of micrographite.

⁴ Fig. 4. IR spectra of carbon nanomaterial: in the top, full spectrum; down below, spectrum in the region of oscillations of the framework after correction of atmospheric signals and smoothing.