ИЗУЧЕНИЕ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДА ГРАФИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

STUDY OF STAGES OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF GRAPHITE OXIDE USING MULTIFUNCTIONAL SCANNING PROBE MICROSCOPY

УДК 543.07, ВАК 05.11.13

О.Синицына¹, Г.Мешков², И.Яминский^{1, 2, 3} / sinitsyna@gmail.com
O.Sinitsyna¹, G.Meshkov², I.Yaminsky^{1, 2, 3}

Методами сканирующей зондовой микроскопии исследованы стадии окисления графита электрическим током в отсутствие интеркалирующего агента. Полученные результаты могут быть использованы при создании катализаторов и сенсорных элементов, а также представляют значительный интерес для дальнейшего развития методов зондовой литографии углеродных материалов.

With the use of scanning probe microscopy the oxidation of graphite by electric current in the absence of intercalating agent is investigated. The obtained results can be used to create catalysts and sensory elements and are of considerable interest for further development of scanning probe lithography of carbon materials.

Нестехиометрическое соединение оксид графита известно достаточно давно [1]. Его можно получить из графита обработкой сильными окислителями [1, 2] или электрохимическими методами [3]. Оксид графита наследует слоистую структуру графита, но расстояние между слоями увеличивается до 0,6–1,1 нм [2]. Межслоевое пространство заполняется молекулами воды, а в самих слоях увеличивается содержание атомов углерода с sp^3 -гибридизацией [4] за счет присоединения гидроксильных и эпоксидных групп [5–7]. На краях слоев содержатся гидроксильные и карбоксильные группы. Считается, что оксид графита имеет неупорядоченную структуру [4, 6], однако авторами [8] сообщается о наблюдении с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) периодической структуры с нанометровыми размерами.

В настоящее время оксид графита главным образом используют для получения оксида графена путем обработки ультразвуком и дальнейшего его восстановления до графена. Эти материалы перспективны для применения в нанoeлектронике [9, 10] и для создания сенсоров [11–14].

Как правило, для синтеза оксида графита используют смеси сильного окислителя и интеркалирующего агента, например перманганата калия и концентрированной серной кислоты. В настоящей работе методами сканирующей зондовой микроскопии исследованы стадии окисления графита электрическим током в отсутствие интеркалирующего агента. Для этих целей была собрана ячейка, состоящая из двух планарных электродов из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ, угол разориентации $0,8^\circ$, производи-

¹ ИНЭОС РАН / INEOS RAS.

² МГУ им. М.В.Ломоносова / Lomonosov Moscow State University.

³ Центр перспективных технологий / Advanced Technologies Center.

тель "Атомграф-кристалл"), расстояние между которыми составило 0,5 мм. Между электродами наносилась капля ультрачистой воды Milli-Q. На электроды подавалось напряжение в течение 5 мин. Затем вода удалялась потоком воздуха, а поверхность анода исследовалась на микроскопе "ФемтоСкан". Применялись методы полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей резистивной микроскопии (СРМ) и СТМ на воздухе при комнатной температуре.

Использовались следующие кантилеверы: для полуконтактного режима сканирования ETALON HA_HR с двумя балками со средними резонансными частотами 380 и 230 кГц; для резистивной микроскопии HA-CNC/Au; ScanSens с золотым покрытием и балками со средними резонансными частотами 46 и 66 кГц.

При подаче напряжения 3 В между графитовыми электродами видимых изменений поверхности не происходит. Микроскопическое исследование поверхности анода показало, что в этих условиях образуются ямки травления глубиной 1–4 нм. Единичные ямки объединяются в протяженные канавки. Известно, что ВОПГ является поликристаллом, в котором кристаллиты ориентированы таким образом, что их оси практически параллельны. Размер кристаллитов для данного вида гра-

Рис.1. АСМ- (а) и СТМ-изображения (b) поверхности графита после электрохимического окисления (приложено напряжение 3 В в течение 5 мин)

Fig.1. AFM (a) and STM (b) images of a graphite surface after electrochemical oxidation (applied voltage of 3 V for 5 min)

фита составляет около 1 мкм. Ямки травления и канавки образовали сетку, форма которой соответствует очертаниям границ зерен. Также следует отметить изменение формы ступеней скола: края террас становятся неровными с многочисленными углублениями и выступами (рис.1а). Можно заключить, что окислению в первую очередь подверглись области, содержащие дефекты, в которых проходили реакции с образованием газообразных продуктов окисления:

Non-stoichiometric compound, graphite oxide is known for a long time [1]. It can be obtained by treatment of graphite with strong oxidants [1, 2] or by electrochemical methods [3]. The graphite oxide inherits the layered structure of graphite, but the distance between the layers increases to 0.6–1.1 nm [2]. The interlayer space is filled with water molecules and within the layers the content of carbon atoms with sp^3 -hybridization [4] due to the addition of hydroxyl and epoxy groups [5–7] increases. The edges of the layers contain a hydroxyl and a carboxyl groups. It is considered that the graphite

oxide has a disordered structure [4, 6], however the authors of [8] reported about the observation using scanning tunneling microscopy (STM) of periodic structures with nanometer dimensions. Currently, the graphite oxide is mainly used to produce graphene oxide by ultrasonic treatment and its further reduction to graphene. These materials are promising for applications in nanoelectronics [9, 10] and to create sensors [11–14].

Typically, for the synthesis of graphite oxide a mixture of a strong oxidizing agent and intercalating agent, e.g. potassium permanganate and concentrated

sulfuric acid are used. In the present project with the use of scanning probe microscopy the oxidation of graphite by electric current in the absence of intercalating agent is investigated. For these purposes a cell consisting of two planar electrodes of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG, the orientation angle of 0.8° , manufactured by Atomgraf-crystal) with the distance between them of 0.5 mm was assembled. Between the electrodes a drop of ultra-pure water Milli-Q was applied. The electrodes were energized for 5 min. Thereafter, the water was removed with air stream, and the surface of the anode was

Рис. 2. АСМ-изображения поверхности графита после электрохимического окисления (приложено напряжение 10 В в течение 5 мин)

Fig. 2. AFM images of a graphite surface after electrochemical oxidation (applied voltage of 10 V for 5 min)

Более детальное изучение террас показало, что на их поверхности содержатся точечные выступы с высотой 0,3–0,5 нм. Эти особенности наблюдались как с помощью АСМ, так и в СТМ (рис. 1b). Можно предположить, что в этих точках произошло частичное окисление графитовых плоскостей, в результате которого к ним присоединились кислородсодержащие группы, то есть образовалась структура слоя, характерная для оксида графита. Однако плотность окисленных точечных участков на поверхности графита невелика и составляет около 300 единиц на квадратный микрон.

Процесс окисления поверхности может быть ускорен при увеличении прикладываемого к электродам напряжения. Так, уже при 5 В было заметно помутнение поверхности ВОПГ, которая в исходном состоянии была зеркальной. АСМ-измерения показали, что при напряжении более 5 В ямки и канавки травления значительно увеличиваются в размерах. Одиночные ямки травления наблюдаются теперь также на атомных террасах. Их глубина составляет до 75 нм, средний диаметр изменяется в пределах 500–800 нм (рис. 2a).

При большем увеличении видно, что на террасах графита также содержится множество областей травления, но их глубина значительно меньше – от 0,3 до 1,5 нм, что соответствует 1–4 атомным слоям. Формируется нанопористая структура с размерами участков между порами менее 100 нм (рис. 2b). Вероятно, ранее наблюдавшиеся точечные бугорки на террасах подвергаются дальнейшему окислению с образованием газообразных оксидов, что влечет формирование нанопор.

Интересно отметить, что по краям нанопор наблюдаются возвышения с амплитудой 0,6–1,1 нм. Можно предположить, что в этих областях, по краям углеродных сеток, сохранилась частично окисленная структура оксида графита.

Так как оксид графита является диэлектриком с удельным сопротивлением 10^3 – 10^7 Ом·см [15], то его формирование на

investigated by the FemtoScan microscope. Following methods were applied: atomic force microscopy (AFM) in tapping mode, scanning resistive microscopy (SRM) and STM in air at room temperature.

The following cantilevers were used: for tapping mode – ETALON HA_HR with two beams with average resonant frequency of 380/230 kHz; for resistive microscopy – HA-CNC/Au; ScanSens with gold plating and beams with the average resonance frequencies of 46/66 kHz.

At a voltage of 3 V between the graphite electrodes no changes

were visible on the surface. Microscopic study of the surface of the anode has shown that in these conditions etching pits with a depth of 1–4 nm are formed. Isolated pits are combined into an extended grooves. It is known that HOPG is a polycrystal in which the crystallites are oriented such that their c axes are almost parallel. The size of crystallites for this type of graphite is about of 1 μm . Etching pits and grooves have formed a grid, the shape of which corresponds to the outline of the grain boundaries. Also it should be noted the changing

shape of the cleavage steps: the edges of the terraces become uneven with numerous depressions and protrusions (Fig. 1a). We can conclude that the region with defects were oxidized first with the formation of gaseous products:

A more detailed study of the terraces showed that their surfaces contain point protrusions with a height of 0.3–0.5 nm. These features were observed

Рис.3. АСМ- (а) и СРМ-изображения (b) одной и той же области поверхности графита после электрохимического окисления (приложено напряжение 10 В в течение 5 мин)

Fig.3. AFM (a) and SRM (b) images of the same area of the graphite surface after electrochemical oxidation (applied voltage of 10 V for 5 min.)

поверхности ВОПГ можно детектировать с помощью СРМ. На рис.3 сравниваются топографическое изображение и карта электрической проводимости для одного и того же участка графита. Видно, что террасы в целом сохраняют высокую электропроводность, характерную для графита, несмотря на образование нанопористой структуры. Значительное уменьшение локальной электропроводности поверхности наблюдается внутри крупных ямок травления, причем преимущественно по краям. Сравнение данных СРМ с топографией поверхности показывает, что в областях с пониженной локальной электропроводностью поверх-

ность покрыта отдельными частицами, которые могли отслоиться от объемного графита. Вследствие потери электрического контакта с подложкой их электропроводность значительно снижается. Можно также предположить, что эти частицы состоят из оксида графита. Такие частицы наблюдаются по краям крупных ямок травления, а в некоторых случаях они полностью заполняют дно ямок.

В заключение отметим основные особенности, выявленные при электрохимическом окислении поверхности графита в отсутствие интеркалирующего агента:

- поверхность графита преимущественно окисляется по дефектам, причем в этих областях скорость электрохимической реакции с образованием газообразных оксидов углерода преобладает над скоростью частичного окисления совершенных участков внутри террас до оксида графита;
- при напряжениях более 5 В образуется нанопористая структура.

Материалы с такой разветвленной поверхностью могут оказаться перспективными для создания катализаторов и сенсорных элементов. Полученные в работе результаты также представляют значительный интерес для дальнейшего развития методов зондовой литографии углеродных материалов [16–18].

Публикация подготовлена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00866 мол_а.

both in AFM and STM (Fig.1b). We can assume that at these points there was a partial oxidation of the graphite planes with the attachment of oxygen-containing groups, that is, the formed layer structure is typical for graphite oxide. However, the density of the oxidized points on the surface of graphite is small, about 300 units per square micron.

The surface oxidation can be accelerated by increase of voltage applied to the electrodes. For example, at 5 V it was noticeable clouding of the HOPG surface, which in the initial state was smooth. AFM showed that at a

voltage of more than 5 V the etching pits and grooves significantly increase in size. A single etching pits are observed now also on the atomic terraces. Their depth is up to 75 nm, the average diameter varies in the range of 500–800 nm (Fig.2a).

At higher magnification it is seen that the terraces of the graphite also contain many areas of etching, but their depth is much less, from 0.3 to 1.5 nm, which corresponds to 1–4 atomic layers. The nanoporous structure with sizes of areas between the pores less than 100 nm (fig.2b) is formed. Probably, further

oxidation of previously observed point protrusions with the formation of gaseous oxides leads to the formation of nanopores.

It is interesting to note that at the sides of the nanopores elevations with amplitude of 0.6–1.1 nm are observed. It can be assumed that in these areas, at the edges of carbon mesh, the partially oxidized structure of graphite oxide has remained.

Since the graphite oxide is an insulator with a resistivity of 10^3 – 10^7 Ohm · cm [15], its formation on the HOPG surface can be detected using SRM. Fig.3 compares topographic image and a

ЛИТЕРАТУРА

1. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1859. 149. C. 249–259.
2. Ubbelohde A.R. and Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds, 1960 (Clarendon Press, Oxford).
3. Gurzeda B., Florczak P., Kempinski M., Peplinska B., Krawczyk P., Jurga S. Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid. Carbon, 2016. №100. C. 540–545.
4. Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J., Stewart D.A., Eda G., Mattevi C., Miller S. and Chhowalla M. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. Nano Lett. 2009. № 9(3). C. 1058–1063.
5. He H., Klinowski J., Forster M. and Lerf A. A new structural model for graphite oxide // Chem. Physics Lett. 1998. № 287. C. 53–56.
6. Lerf A., He H., Forster M. and Klinowsky J. Structure of graphite oxide revisited // J. Phys. Chemistry B. 1998. № 102. C. 4477–4482.
7. Boukhalov D.W. and Katsnelson M.I. Modeling of graphite oxide // J. Am. Chem. Soc. 2008. № 130. C. 10697–10701.
8. Pandey D., Reifengerger R. and Piner R. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets // Surf. Sci. 2008. № 602. C. 1607–1613.
9. Chen Z., Lin Y.-M., Rooks M.J. and Avouris P. Graphene nano-ribbon electronics // Physica E. 2007. № 40(2). C. 228–232.
10. Oostinga J.B., Heersche H.B., Liu X., Morpurgo A.F. and Vandersypen L.M.K. Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices // Nature Mater. 2007. № 7. C. 151–157.
11. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I. and Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // Nature Mater. 2007. № 6. C. 652–655.
12. Sakhaee-Pour A., Ahmadian M.T. and Vafai A. Applications of single-layered graphene sheets as mass sensors and atomistic dust detectors // Solid State Commun. 2008. № 145. C. 168–172.
13. Basu S., Bhattacharyya P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. Sensors and Actuators B, 2012. № 173. C. 1–21.
14. Toda K., Furue R., Hayami S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: A review. Chimica Acta. 2015. № 878. C. 43–53.
15. Chung D.D.L. Review graphite // J. Mater. Sci. 2002. № 37. C. 1475–1489.
16. Sinitsyna O.V., Meshkov G.B., Yaminsky I.V. A novel tool for the local anodic oxidation of graphite. Proc. IMechE, Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems. 2010. № 224(N3–4). P. 133–138.
17. Мешков Г., Синицына О., Яминский И. Локальное окисление углеродных материалов для устройств наноэлектроники // Наноиндустрия. 2010. № 4. С. 34–36.
18. Мешков Г., Синицына О., Яминский И. Новые разработки в области зондовой литографии углеродных материалов // Наноиндустрия. 2009. № 2. С. 28–30.

map of the electrical conductivity for the same area of graphite. It is seen that terraces retain overall high conductivity, which is typical for graphite, despite the formation of nanoporous structure. A significant reduction in the local conductivity of the surface is observed within large etching pits, predominantly on the edges. Comparison of SRM image with the surface topography shows that in areas of lower local conductivity the surface is covered with separate particles that could flake off from bulk graphite. Due to loss of electrical contact with the substrate, their conductivity

is greatly reduced. We can also assume that these particles consist of graphite oxide. Such particles are observed at the edges of large etched pits, and in some cases they completely fill the bottom of the pits.

In conclusion we will note the main features identified during the electrochemical oxidation of a graphite surface in the absence of intercalating agent:

- the surface of graphite is oxidized mainly in the areas of defects, and in these areas the rate of an electrochemical reaction with the formation of gaseous oxides of carbon prevails

over the rate of partial oxidation of perfect areas within terraces to the graphite oxide;

- at voltages more than 5 V the nanoporous structure is formed.

The materials with such an extensive surface could be promising for the development of catalysts and sensor elements. The obtained results are of great interest for further development of scanning probe lithography of carbon materials [16–18]. ■

The publication is executed with financial support of RFBR, research project No. 16-33-00866 mol_a.