

УДК 544.653.3

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАЛОСЛОЙНЫХ ФОСФОРЕНОВЫХ СТРУКТУР ПРИ ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РАСЩЕПЛЕНИИ ЧЕРНОГО ФОСФОРА

© 2024 г. В. К. Кочергин^{1, *}, Р. А. Манжос¹, Н. С. Комарова¹, А. С. Коткин¹,
А. Г. Кривенко¹, И. Н. Крушинская², А. А. Пельменёв²

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

²Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия

*E-mail: kochergin@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 06.12.2023 г.

Проведено сравнительное исследование спектров излучения катодной электролизной плазмы при плазмоэлектрохимическом расщеплении черного фосфора и графита в максимально идентичных экспериментальных условиях. Установлена существенно меньшая концентрация активных интермедиатов (ОН-радикалов и атомов О) в электролизной плазме при расщеплении черного фосфора по сравнению с графитовым электродом. Предполагается, что этот эффект обусловлен значительно большей скоростью взаимодействия указанных интермедиатов с синтезированными фосфореновыми структурами, чем с графеноподобными частицами. Подтверждением этого служит обнаруженное гораздо большее содержание кислорода в продуктах расщепления черного фосфора, чем в синтезированных углеродных наночастицах.

Ключевые слова: электролизная плазма, черный фосфор, малослойные графеновые структуры, электрохимическое расщепление графита, электрохимическое расщепление черного фосфора

DOI: 10.31857/S0023119324030069 **EDN:** UUGJUA

ВВЕДЕНИЕ

По сравнению с другими аллотропами фосфора слоистый черный фосфор (ЧФ) является наиболее термодинамически стабильным и обладает относительно высокой проводимостью. На сегодняшний день в литературе описано большое количество способов расщепления ЧФ на монослойные “гофрированные” листы, называемые по аналогии с графеном фосфореном, состоящие из двухслойных шестичленных колец, которые за счет sp^3 -гибридизации в вертикальной проекции выглядят как сотовые графеноподобные структуры [1–3]. При этом, по мнению многих исследователей, наиболее простым и эффективным способом синтеза фосфорена является электрохимическое расщепление ЧФ [4]. Уникальная особенность этого аллотропа фосфора заключается в наличии у атомов фосфора по одной неподделенной паре электронов, которая может служить активным центром для химических и электрохимических реакций. В настоящее время общепринято, что фосфорен имеет большие перспективы при использовании в электрокатализе органических и неорганических соединений и

в этом направлении ведутся работы во многих лабораториях мира (см., например, обзоры [5–7]). Однако в реальной практике исследователи, как правило, имеют дело с малослойными фосфореновыми структурами (МФС) – частицами толщиной от 3–5 до нескольких десятков слоев. В представленной работе были исследованы особенности синтеза МФС в сравнении с синтезом малослойных графеновых структур (МГС) при воздействии электролизной плазмы на электроды из ЧФ и графита соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ЧФ получали из красного фосфора сольвотермальным методом по методике, близкой к описанной в [8]. Для этого 1–2 г порошка, очищенного от оксидов красного фосфора, диспергировали в этилендиаминах и деаэрированную суспензию помещали в тefлоновый автоклав и выдерживали при 190°C в течение 12 ч. После охлаждения до комнатной температуры полученный порошок ЧФ тщательно промывали водой и спиртом. Расщепление ЧФ под действием электролизной плазмы

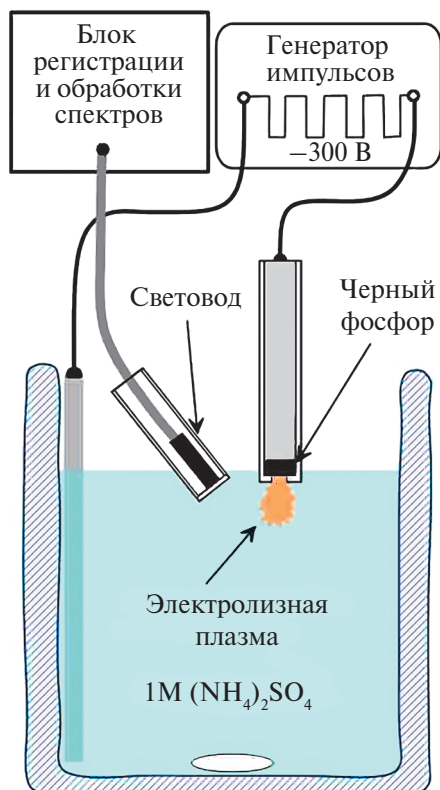


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для синтеза МФС.

проводили в тефлоновом реакторе, который представлял собой полый цилиндр с отверстием в торцевой стенке для проникновения электролита (рис. 1). В реактор помещали ~ 50 мг порошка черного фосфора и прижимали ко дну реактора плотно прилегающим к внутренним стенкам цилиндра графитовым стержнем, служащим подводящим электродом. Процесс проводили в водном растворе 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в режиме катодной плазмы при подаче на электрод импульсов напряжением – 300 В с высокой скоростью их нарастания (~500 нс). Расщепление графита на МГС производилось в тех же экспериментальных условиях с заменой тефлонового реактора на графитовый электрод. Излучение из разрядной области без какой-либо системы сбора напрямую попадало в оптоволоконный световод, помещенный в электролит в защитном стакане с торцом из кварцевого стекла. Запись спектров люминесценции осуществлялась спектрометром AvaSpec-ULS2048XL-USB2 с фотоэлектрической системой регистрации сигнала, работающим в накопительном режиме. Спектральное разрешение составляло 2.4 нм. Рабочий диапазон длин волн составлял 200–1000 нм. Подробное описание экспериментальной установки приведено в [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены два обзорных спектра свечения катодной плазмы с графитовыми и фосфорными электродами в водном растворе электролита 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, полученные с одинаковым временем выдержки 200 мс. При расшифровке спектров использовались справочные данные из [11–14].

Самые интенсивные линии в спектре плазмы для электрода из черного фосфора – это две группы полос монооксида фосфора: PO β -bands ($\text{B}^2\text{S}^+ \rightarrow \text{X}^2\text{P}$) ($\Delta v = 0, -1, -2$) (с максимумом около 325 нм) и PO γ -bands ($\text{A}^2\text{S}^+ \rightarrow \text{X}^2\text{P}$) ($\Delta v = +2, +1, 0, -1, -2$) (с максимумом около 246 нм) [13, 14] и неразрешенные дублеты атомарных линий нейтрального фосфора P (253 и 255 нм) и (213 и 215 нм). На врезке рис. 2 представлена область спектра в ближнем инфракрасном диапазоне, где можно выделить пять слабых линий нейтрального фосфора. Кроме этого, из рисунка видно, что спектры содержат и линии, и полосы, соответствующие интермедиатам электролизной плазмы: полоса радикала $\cdot\text{OH}$ (309), атомарные линии кислорода O (777 и 844 нм), линии водорода H_α (656 нм) и H_β (486 нм).

В отличие от спектра ЧФ, в спектре излучения плазмы при расщеплении графитового электрода наиболее интенсивными являются линии и полосы, характерные для электролизной плазмы в водных растворах – ультрафиолетовая полоса радикала $\cdot\text{OH}$ ($\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi$, $\Delta v = 0$) при 309 нм и ($\Delta v = -1$) при 283 нм, атомарные линии водорода H_α , H_β и кислорода O (777 и 844 нм) (рис. 2, кривая 2). Отметим, что аналогичные линии присутствуют и в спектре плазмоэлектрохимического расщепления ЧФ, однако их интенсивность существенно ниже. Кроме этого, идентифицированы линии атомов C (247 и 909 нм) и эмиссии фиолетовой системы цианогена (CN violet, $\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$, $\Delta v = 0, -1, +1$), имидогена NH (336 нм) ($\text{A}^3\Pi_i \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-$, $\Delta v = 0$). Свойственные углеродсодержащим объектам полосы Свана молекул углерода (C_2 Swan, $\text{d}^3\Pi_g \rightarrow \text{a}^3\Pi_u$, $\Delta v = 0, -1, +1, +2$) в области 450–610 нм имеют небольшую интенсивность. Присутствующую на обоих спектрах линию при 588 нм вероятнее всего можно отнести к излучению ионизированных атомов Na, содержащихся в следовых количествах в растворах электролита.

Как известно, электролизная плазма создается в парогазовой оболочке вблизи поверхности электрода, образующейся в объеме жидкости в результате испарения воды в окрестности электрода из-за его нагрева электрическим импульсом [15]. Этим

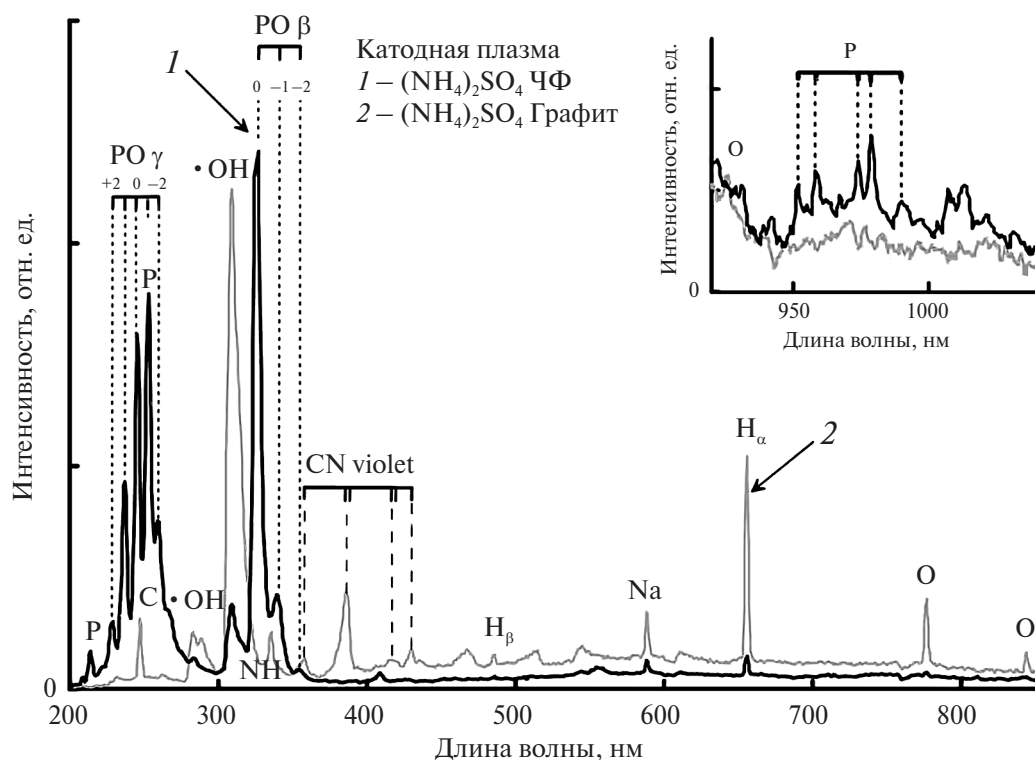


Рис. 2. Обзорные спектры катодной электролизной плазмы, зарегистрированные при расщеплении ЧФ – 1 (линия черного цвета) и графита – 2 (линия серого цвета). На врезке ИК-часть спектра в увеличенном масштабе.

нагревом можно объяснить и наблюдаемый широкополосный континуум на спектрах.

Относительно низкое разрешение полученных экспериментальных спектров усложняет диагностику плазмы. Кроме этого, близость к УФ-границе рабочего диапазона спектрометра наиболее чувствительной линии атома P (213 нм) и затенение второй атомной линии P (253 нм) PO γ -bands ($\Delta v = -1$) вносят заметные искажения в соотношение интенсивностей, которое используется для расчета температуры [13]. Ввиду этого оценка температуры производилась для обоих электродов по отношению интенсивностей двух спектральных линий H_α и H_β , принадлежащих одному и тому же атому. При этом предполагается, что используемая в данной работе экспериментальная конфигурация обеспечивает выполнение необходимых для этого метода условий: оптически тонкая плазма в локальном термодинамическом равновесии без самопоглощения [13]. Интенсивности линий были скорректированы с учетом спектральной чувствительности прибора. Значения используемых в расчетах величин для излучательных переходов взяты из онлайн-базы NIST [11]. Для фосфорного электрода температура составила $\sim 4020 \pm 600$ К, а для графитового – $\sim 3580 \pm 500$ К, что близко к результатам для высокочастотного разряда в работе [16], несмотря на

небольшую точность нахождения температуры всего по двум неинтенсивным линиям. Метод относительных интенсивностей позволяет определить температуру возбуждения, а следовательно, и электронную температуру, которую принимают за температуру газа плазмы. Важно отметить, что эти оценки температуры электролизной плазмы достаточно близки для обоих электродов. Как было сказано выше, в представленной работе синтез МГС и МФС проводился в максимально близких экспериментальных условиях – величины налагаемых на электроды импульсов напряжения, состав электролита, геометрические параметры электрохимической ячейки и системы наблюдения были полностью идентичны. По этой причине можно предположить, что существенно более низкая интенсивность линий OH-радикалов, атомов кислорода и водорода, наблюдаемых в электролизной плазме при расщеплении ЧФ по сравнению с графитом при близких значениях температуры, обусловлена в первую очередь значительно большей скоростью взаимодействия этих интермедиатов с МФС, чем с МГС. Такой вывод не представляется удивительным, так как общепринято, что наличие неподеленной пары электронов на поверхности фосфоренных структур приводит к их высокой реакционной способности, в отличие от графеноподобных частиц, базальная

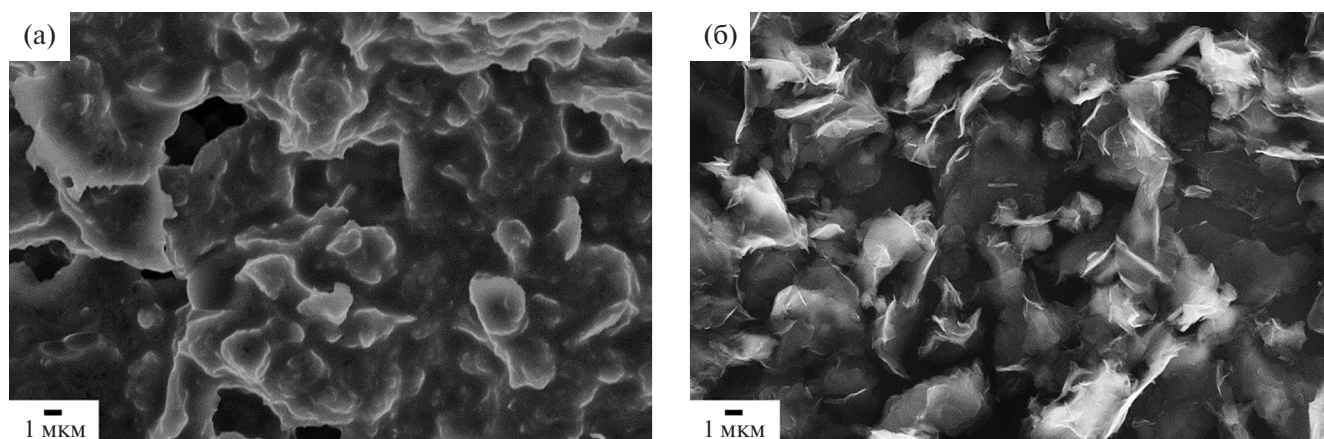


Рис. 3. СЭМ-изображения фосфореновых (а) и графеновых (б) структур.

плоскость которых характеризуется относительно высокой химической стабильностью [4, 17]. Определенным доводом в пользу этого предположения служат результаты EDX-анализа содержания кислорода в синтезированных фосфореновых и графеновых структурах (23.9 и 2.7 ат. % соответственно), СЭМ-изображения которых приведены на рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В идентичных экспериментальных условиях проведено катодное плазмоэлектрохимическое расщепление электродов из черного фосфора и графита, а также получены и исследованы спектры излучения электролизной плазмы. Выявлено, что при расщеплении черного фосфора в электролизной плазме наблюдается заметно меньшая концентрация ОН-радикалов и атомов О по сравнению с результатами, полученными при расщеплении графитового электрода. Это объясняется существенно большей скоростью взаимодействия активных интермедиатов с фосфореновыми структурами в сравнении с графеноподобными частицами.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-00774) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Измерения спектров излучения электролизной плазмы выполнены по программе фундаментальных исследований № 122040500073-4 и по теме госзадания № FFSG-2024-006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tiouitchi G., El Manjli F., Mounkachi O. et al.* // *Jordan J. Phys.* 2020. V. 13. P. 149.
2. *Zhang Y., Jiang Q., Lang P. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 850. P. 156580.
3. *Goswami A., Gawande M.B.* // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2019. V. 13. P. 296.
4. *Shu C., Zhou J., Jia Z. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022, V. 28. P. e202200857.
5. *Srivastava R., Nouseen S., Chattopadhyay J. et al.* // *Energy Technol.* 2021. V. 9. P. 2000741.
6. *Valappi M.O., Alwarappan S., Pillai V.K.* // *Nanoscale.* 2022. V. 14. P. 1037.
7. *Xue X-X., Shen S., Jiang X. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. V. 10. P. 3440.
8. *Wang Y., He M., Ma S., Yang C. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. P. 2708.
9. *Kochergin V.K., Manzhos R.A., Komarova N.S. et al.* // *High Energ. Chem.* 2022. V. 56. P. 487.
10. *Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al.* // *High Energ. Chem.* 2019. V. 53. P. 254.
11. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team.* NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), <https://physics.nist.gov/asd>
12. *Hubner K.P., Herzberg G.* *Molecular Spectra and Molecular Structure, V. IV: Constants of Diatomic Molecules.* New York: Van Northland, 1979. parts 1, 2.
13. *Очкин В.Н.* *Спектроскопия низкотемпературной плазмы.* М.: Физматлит, 2006.
14. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Сафьянов А.Д.* // *Оптика атмосферы и океана.* 2022. Т. 35. № 8. С. 613.
15. *Belkin P.N., Kusmanov S.A.* // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2021. V. 57. №. 1. P. 19.
16. *Dittrich K., Fuchs H.* // *J. Anal. Atom. Spectrom.* 1990. V. 5. P. 39.
17. *Ambrosi A., Bonanni A., Pumera M.* // *Nanoscale.* 2011. V. 3. № 5. P. 2256.

FEATURES OF THE SYNTHESIS OF FEW-LAYER PHOSPHORENE STRUCTURES DURING PLASMA ELECTROCHEMICAL CLEAVAGE OF BLACK PHOSPHORUS

**V. K. Kochergin^{a,*}, R. A. Manzhos^a, N. S. Komarov^a, A. S. Kotkin^a,
A. G. Krivenko^a, I. N. Krushinskaya^b, A. A. Pelmenev^b**

^a*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

^b*Branch of N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, Russia*

*E-mail: kochergin@icp.ac.ru

A comparative study of the emission spectra of cathode electrolysis plasma during plasma electrochemical cleavage of black phosphorus and graphite under maximally identical experimental conditions has been carried out. A significantly lower concentration of active intermediates (OH radicals and O atoms) in the electrolysis plasma during the cleavage of black phosphorus was found compared with a graphite electrode. It is assumed that this effect is due to a significantly higher rate of interaction of these intermediates with synthesized phosphorene structures than with graphene-like particles. This is confirmed by the detection of a much higher oxygen content in the products of black phosphorus cleavage than in synthesized carbon nanoparticles.

Keywords: electrolytic plasma, black phosphorus, few-layer graphene structures, electrochemical cleavage of graphite, electrochemical cleavage of black phosphorus

REFERENCES

1. *Tiouitchi G., El Manjli F., Mounkachi O. et al. // Jordan J. Phys. 2020. V. 13. P. 149.*
2. *Zhang Y., Jiang Q., Lang P. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156580.*
3. *Goswami A., Gawande M.B. // Front. Chem. Sci. Eng. 2019. V. 13. P. 296.*
4. *Shu C., Zhou J., Jia Z. et al. // Chem. Eur. J. 2022, V. 28. P. e202200857.*
5. *Srivastava R., Nouseen S., Chattopadhyay J. et al. // Energy Technol. 2021. V. 9. P. 2000741.*
6. *Valappi M.O., Alwarappan S., Pillai V.K. // Nanoscale. 2022. V. 14. P. 1037.*
7. *Xue X-X., Shen S., Jiang X. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 3440.*
8. *Wang Y., He M., Ma S., Yang C. et al. // J. Phys. Chem. Lett. 2020. V. 11. P. 2708.*
9. *Kochergin V.K., Manzhos R.A., Komarova N.S. et al. // High Energ. Chem. 2022. V. 56. P. 487.*
10. *Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kochergin V.K. et al. // High Energ. Chem. 2019. V. 53. P. 254.*
11. *Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), <https://physics.nist.gov/asd>*
12. *Hubner K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, V. IV: Constants of Diatomic Molecules. New York: Van Northland, 1979. parts 1, 2.*
13. *Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006.*
14. *Бобровников С.М., Горлов Е.В., Жарков В.И., Сафьянов А.Д. // Оптика атмосферы и океана. 2022. Т. 35. № 8. С. 613.*
15. *Belkin P.N., Kusmanov S.A. // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021. V. 57. №. 1. P. 19.*
16. *Dittrich K., Fuchs H. // J. Anal. Atom. Spectrom. 1990. V. 5. P. 39.*
17. *Ambrosi A., Bonanni A., Pumera M. // Nanoscale. 2011. V. 3. № 5. P. 2256.*