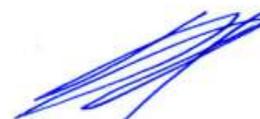


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи



Баннов Александр Георгиевич

**СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОВОЛОКНИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва – 2022

Оглавление

Введение.....	8
Глава 1. Литературный обзор.....	17
1.1 Нановолокнистые углеродные материалы	17
1.1.1 Классификация нановолокнистых углеродных материалов	17
1.1.2 Термическая обработка нановолокнистых углеродных материалов.....	20
1.1.3 Измельчение нановолокнистых углеродных материалов.....	24
1.1.4 Описание электрофизических свойств эпоксидных композитов с добавкой нановолокнистых углеродных материалов, как систем «диэлектрик-проводник»	27
1.2 Графитоподобные и графеноподобные материалы.....	31
1.2.1 Оксид графена и оксид графита.....	31
1.2.2 Термическое восстановление оксида графена и оксида графита.....	36
1.2.3 Химическое восстановление оксида графита и оксида графена.....	47
1.2.4 Графитовые нанопластины	53
1.3 Нановолокнистые углеродные материалы и графитоподобные материалы для суперконденсаторов	60
1.4 Нановолокнистые углеродные материалы и графитоподобные материалы для газовых сенсоров	71
Заключение к главе 1	80
Глава 2. Методика экспериментов	82
2.1 Нановолокнистые углеродные материалы: описание методов синтеза и модификации	82
2.2 Модификация нановолокнистых углеродных материалов.....	84
2.2.1 Термическая обработка нановолокнистых углеродных материалов.....	84
2.2.2 Методика измельчения нановолокнистых углеродных материалов	84
2.3 Методика получения эпоксидных композитов на базе нановолокнистых углеродных материалов	86
2.4 Методика измерения электрофизических свойств композиционных материалов	89

2.5 Приготовление электретированных композиций	90
2.6 Исследование многостенных углеродных нанотрубок в реакции выделения водорода (hydrogen evolution reaction)	91
2.7 Синтез оксида графита	91
2.8 Методика оценки динамики синтеза оксида графита по модифицированному методу Хаммерса.....	94
2.9 Восстановление оксида графита с использованием программируемого нагрева	96
2.10 Исследования роли различных графитоподобных прекурсоров в формировании свойств восстановленного оксида графита.....	97
2.11 Исследование сорбционных характеристик терморасширенного графита и оксидов графита.....	99
2.12 Получение пленки оксида графена.....	99
2.13 Получение и модификация графитовых нанопластинок	100
2.13.1 Получение графитовых нанопластинок в различных растворителях.....	100
2.13.2 Химическая модификация графитовых нанопластинок в растворах азотной кислоты.....	102
2.14 Методика получения терморасширенного графита из интеркалированного графита с использованием программируемого нагрева.....	102
2.15 Методика исследования емкостных характеристик суперконденсаторов....	104
2.16 Методика создания и исследования газовых сенсоров	105
2.16.1 Синтез многостенных углеродных нанотрубок на сенсорных подложках	105
2.16.2 Плазменная функционализация многостенных углеродных нанотрубок..	107
2.16.3 Плазменная функционализация многостенных углеродных нанотрубок в малеиновом ангидриде, совмещенная с обработкой в кислородной плазме	108
2.16.4 Синтез оксида графита и его нанесение на сенсорные подложки	111
2.16.5 Исследование характеристик газовых сенсоров.....	111
2.17 Физико-химические методы исследования	114
2.17.1 Микроскопические методы исследования.....	114
2.17.2 Рентгенофазовый анализ	115

2.17.3 Низкотемпературная адсорбция азота и гранулометрический состав порошков	115
2.17.4 Термический анализ.....	116
2.17.5 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия.....	117
2.17.6 Определение количественного состава функциональных групп в оксидах графитах с помощью титрования	117
2.17.7 Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	118
2.17.8 Фурье-Инфракрасная спектроскопия.....	118
Заключение к главе 2	118
Глава 3. Исследование электрофизических свойств эпоксидных композиций на базе углеродных нановолокон и многостенных углеродных нанотрубок	120
3.1 Исследование электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна, которые получены методом ультразвукового диспергирования в эпоксидной смоле	120
3.2 Электрофизические свойства композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна, полученных методом механического перемешивания в эпоксидной смоле.....	125
3.3 Различные методы приготовления композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна и их роль в формировании электрофизических свойств в области малых концентраций наполнителя	128
3.4 Различные методы приготовления композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна и их роль в формировании электрофизических свойств в области повышенных концентраций наполнителя	130
3.5 Влияние продолжительности ультразвукового диспергирования углеродных нановолокон в эпоксидной смоле на электрофизические свойства композитов .	134
3.6 Описание электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна на постоянном токе.....	136
3.7 Описание электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна на переменном токе	138

3.8 Модифицированное правило смесей для описания электрофизических свойств эпоксидных композитов, содержащих нановолокнистый углеродный наполнитель	144
3.9 Термическая обработка многостенных углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон и ее влияние на электрофизические свойства эпоксидных композитов	148
3.10 Высокоэнергетическое измельчение углеродных нановолокон и его влияние на электрофизические свойства эпоксидных композитов	155
3.10.1 Свойства измельченных углеродных нановолокон	156
3.10.2 Влияние измельчения углеродных нановолокон на электрофизические свойства эпоксидных композитов	162
3.11 Различные методы приготовления композитов эпоксидная смола/многостенные углеродные нанотрубки и их роль в формировании электрофизических свойств	166
3.12 Исследования электретированных эпоксидных композитов на базе необработанных и термически обработанных многостенных углеродных нанотрубок	170
3.13 Изменение свойств многостенных углеродных нанотрубок в процессе термической обработки и их применение в реакциях выделения водорода (hydrogen evolution reaction)	176
Заключение к главе 3	183
Глава 4. Синтез и свойства оксида графита и родственных материалов, используемых для различных функциональных применений	186
4.1 Влияние метода синтеза оксида графита на его физико-химические свойства	186
4.2 Исследование динамики синтеза оксида графита по модифицированному методу Хаммерса	202
4.3 Исследование синтеза восстановленного оксида графита из оксида графита с использованием программируемого нагрева	219
4.3.1 Исследование синтеза восстановленного оксида графита	220

4.3.2 Электрохимические характеристики суперконденсаторов на базе восстановленных оксидов графита.....	226
4.4 Сравнительный анализ характеристик пористых восстановленных оксидов графита, полученный с помощью программируемого нагрева.....	235
4.4.1 Влияние прекурсора на свойства восстановленных оксидов графита	235
4.4.2 Исследование динамики изменения выхода и насыпной плотности	243
4.4.3 Исследование сорбционных характеристик.....	245
4.5 Получение оксида графена в форме пленки.....	252
4.6 Исследование синтеза и модификации графитовых нанопластинок.....	255
4.6.1 Получение графитовых нанопластинок в различных растворителях.....	255
4.6.2 Обработка графитовых нанопластинок в азотной кислоте	262
4.6.3 Электрохимические характеристики суперконденсаторов на базе обработанных графитовых нанопластинок	270
4.7 Исследование синтеза терморасширенного графита из интеркалированного графита методом программируемого нагрева.....	273
Заключение к главе 4	287
Глава 5. Синтез и модификация углеродных наноматериалов для создания газовых сенсоров	289
5.1 Исследование осаждения многостенных углеродных нанотрубок на Si/SiO ₂ подложку	290
5.1.1. Характеризация углеродных наноструктур для газовых сенсоров.....	290
5.1.2 Исследование роли параметров синтеза многостенных углеродных нанотрубок в формировании характеристик газовых сенсоров.....	295
5.1.3 Влияние температуры работы сенсора на его характеристики.....	300
5.1.4 Селективность сенсора и его восстановление.....	303
5.2 Плазменная функционализация углеродных материалов для повышения характеристик газовых сенсоров	306
5.2.1 Функционализация многостенных углеродных нанотрубок малеиновым ангидридом.....	306

5.2.2 Использование совместной функционализации многостенных углеродных нанотрубок	311
5.3 Исследование свойств оксида графита, используемого в качестве активного материала газовых сенсоров	322
5.4 Исследование характеристик газового сенсора на базе оксида графита	325
Заключение к главе 5	329
Заключение	331
Список сокращений	335
Список использованных источников	337
ПРИЛОЖЕНИЕ А	374

Введение

Актуальность работы. На сегодняшний день синтез новых углеродных материалов, которые бы обладали набором определенных характеристик, полезных для их применения, представляет собой ключевое направление в химии и химической технологии. Например, развитая пористая структура и электрическая проводимость для суперконденсаторов; высокое содержание поверхностных функциональных групп и удельная площадь поверхности для катализаторов и сорбентов; низкий уровень дефектности в сочетании со специфической химией поверхности для полимерных композитов и т.д. Одно из лидирующих мест по упоминанию в научной литературе занимают два класса углеродных материалов: нановолокнистые углеродные материалы (углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки, одностенные углеродные нанотрубки) и графитоподобные материалы (графитовые нанопластины, оксид графита, восстановленный оксид графита и другие). Если первый класс исследуется начиная с 90-х гг. прошлого века, то получение Нобелевской премии за достижения в исследовании графена в 2010 г. дало толчок к исследованию новых графитоподобных и графеноподобных материалов. Однако наиболее остро возникает вопрос применения результатов многочисленных исследований для масштабного производства этих материалов под определенные требования потребителей (промышленных предприятий). В этом случае возникает множество проблем, связанных с неспособностью масштабирования определенных методик синтеза и модификации, недостаточности информации об оптимальных параметрах процессов, что мешает их успешному внедрению в крупномасштабное производство. Большинство данных, опубликованных в современной научной литературе, являются отрывочными, требуют обобщения и детальной проработки. В большинстве своем отсутствует реальная информация о параметрах процессов синтеза и модификации нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов, хотя производители стараются постепенно наращивать объем их производства.

Достаточно трудно выделить масштабы производства вышеуказанных материалов в силу неполной информации о реальной производительности, но все же следует выделить следующие крупные компании: OCSIAL (одностенные углеродные нанотрубки и продукты на их основе); Zeon Co. (одностенные углеродные нанотрубки); Arkema (многостенные углеродные нанотрубки); Carbonics (одностенные углеродные нанотрубки); Sigma Aldrich (оксид графена); Thomas Swan (графеновые нанопластинки); XG Sciences (графеновые нанопластинки и графитовые нанопластинки); First Graphene (графеновые нанопластинки) и многие другие.

В этой связи **несомненной актуальность** обладают исследования, направленные на создание высокоэффективных нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов, исследование основных закономерностей «синтез-свойства» с целью формирования определенных текстурных, морфологических, структурных характеристик, дефектности, качественного и количественного состава поверхностных функциональных групп и достижения максимально высоких характеристик в их практических приложениях.

Таким образом, открывается принципиально новая возможность управляемого получения целого ряда углеродных наноматериалов для функциональных приложений (суперконденсаторы, газовые сенсоры, наполнители полимерных композитов). В силу того, что получение углеродных материалов пока реализуется в пилотном или лабораторном масштабе, то задача разработки технологических основ их синтеза и модификации является крайне актуальной и требует решения для скорейшего масштабирования их производства.

Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете по проекту в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (код проекта FSUN-2020-0008).

Степень разработанности темы

В настоящее время большинство новых углеродных наноматериалов изучены детально и систематически. С начала 1990-х годов ведутся работы по получению нановолокнистых углеродных материалов. С начала 2000-х годов проводятся исследования по их применению в полимерных композитах и суперконденсаторах. Графен и графеноподобные материалы начали исследовать в начале 2000-х гг. Графитоподобные материалы (оксид графита, восстановленный оксид графита) известны начиная с 1980-х гг., но интенсивные их исследования начались после повышения интереса к графену в 2000-2010-х гг., включая тестирование новых приложений в газовых сенсорах и для сорбционных приложений. Однако, системные исследования изменения физико-химических свойств нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов с точки зрения взаимосвязи «синтез-свойства-характеристики», связывающие их свойства с характеристиками готовых приложений, не проводились.

Стоит отметить, что понимание закономерностей изменения структуры, морфологии и текстурных характеристик углеродных наноматериалов необходимо для их практического применения. С научной точки зрения особенно важным является выяснение роли синтеза и модификации нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов в формировании характеристик функциональных приложений: полимерные композиционные материалы, суперконденсаторы и газовые сенсоры.

Цель работы заключалась в установлении общих закономерностей и ряда зависимостей влияния синтеза и модификации нановолокнистых углеродных материалов (углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки) и графитоподобных материалов (оксид графита, восстановленный оксид графита, терморасширенный графит, графитовые нанопластины) на структуру, морфологию, химический состав, текстурные характеристики, а также характеристики материалов в перспективных приложениях (эпоксидные композиты, суперконденсаторы, газовые сенсоры).

Задачи работы:

- Определить влияние высокоэнергетического измельчения и термической обработки углеродных нановолокон на их физико-химические характеристики и электрофизические свойства эпоксидных композитов;
- Разработать уточненные соотношения для расчета электрофизических свойств эпоксидных композитов на базе нановолокнистого углеродного материала в широком диапазоне концентраций наполнителя;
- Установить влияние термической обработки МУНТ на свойства электретированных эпоксидных композиций;
- Разработать модифицированный метод синтеза оксида графита, позволяющий отказаться от использования воды в системе и проанализировать роль предварительной выдержки графита в смеси $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$, соотношения взятых реагентов на пористость, степень окисленности, содержание функциональных групп;
- Разработать регрессионные уравнения «параметры синтеза – свойства», связывающие параметры получения восстановленного оксида графита и его характеристики (выход, насыпная плотность, удельная емкость);
- Установить влияние концентрации растворов азотной кислоты на физико-химические характеристики графитовых нанопластинок и их удельную емкость в суперконденсаторах;
- Определить оптимальные параметры синтеза МУНТ непосредственно на Si/SiO_2 подложке для обеспечения максимально высоких характеристик газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре.
- Изучить закономерности изменения характеристик газовых сенсоров аммиака на базе МУНТ, обработанных в кислородной плазме с последующей плазменной сополимеризацией малеинового ангидрида и C_2H_2 ;
- Разработать газовый сенсор для определения аммиака на базе оксида графита и определить взаимосвязь между его сенсорными характеристиками и относительной влажностью воздуха.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- Установлены зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композитов от частоты переменного поля в диапазоне $0,1 - 10^6$ Гц, при добавлении широкого набора углеродных нановолокнистых наполнителей, отличающихся различными структурными, поверхностными и текстурными характеристиками;
- Изучены особенности изменения структуры, морфологии, химического состава, текстурных характеристик, дефектности графитовых нанопластинок, полученных диспергированием искусственного графита в органических растворителях различной полярности;
- Впервые получен ряд регрессионных уравнений, описывающих влияние параметров получения восстановленного оксида графита методом программируемого нагрева оксида графита при сравнительно низких температурах ($250-350^\circ\text{C}$) на насыпную плотность, выход, структурные и текстурные характеристики, а также удельную емкость суперконденсаторов;
- Впервые показана принципиальная возможность получения четырех различных видов оксидов графита в процессе синтеза по модифицированному методу Хаммерса (Hummers) с отношениями C:O (ат., по данным РФЭС) $0,52-2,33$ и температурами восстановления $154-188^\circ\text{C}$ только за счет использования различных продолжительностей синтеза;
- Впервые методом совместной плазменной обработки получены углеродные материалы типа «ядро-оболочка» для определения аммиака в воздушной среде, обладающие экстремально высоким откликом ($22,5\%$, $27,9\%$ и $31,4\%$ по отношению к 100 ppm , 250 ppm и 500 ppm NH_3 , соответственно).

Методология и методы исследования

Нановолокнистые углеродные материалы получали каталитическим пиролизом метана. Композиционные материалы на базе эпоксидного олигомера DER-331 и нановолокнистых углеродных материалов были получены с помощью различных методов без растворителя и с его использованием. Электрофизические свойства композитов на базе углеродных материалов определяли на переменном

токе (0,1 Гц – 1 МГц). Оксиды графита получали с помощью модифицированного метода Хаммерса (Hummers). Восстановление оксидов графита производилось с помощью программируемого нагрева. Для исследования восстановления оксидов графита использовался метод направленного планирования эксперимента. Графитовые нанопластины были получены ультразвуковым диспергированием восстановленных оксидов графита. Графитовые нанопластины, оксиды графита и восстановленные оксиды графита тестировали в суперконденсаторах (в H_2SO_4 электролите). Оксиды графита и нановолокнистые углеродные материалы использовали для нанесения активных материалов на Si/SiO₂ подложки для газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре с различной влажностью воздуха (10–90%). Структуру и морфологию углеродных материалов исследовали методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Степень дефектности углеродных материалов оценивали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия использовались для изучения термического поведения оксидов графита, терморасширенных графитов в инертной и окислительной среде. Анализ газов, выделяющихся при нагреве оксидов графита, проводили с помощью масс-спектрометрии. Качественный и количественный состав функциональных групп в оксидах графита определяли с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии, титрования по методу Боэма (Boehm) и инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии).

Практическая значимость работы. На основе проведенных экспериментальных исследований по получению композитов эпоксидная смола/нановолокнистые углеродные материалы, предложены новые подходы к модификации углеродных наноматериалов для изменения частотных зависимостей электрофизических свойств применительно к областям экранирования электромагнитного излучения и защиты от электростатического разряда. Разработаны регрессионные зависимости «параметры синтеза–свойства» термически восстановленных графитовых материалов, полученных из оксида

графита. Предложена модификация метода Хаммерса, позволяющая получать оксиды графита с большим содержанием функциональных групп. Предложен способ плазменной модификации углеродных наноматериалов для увеличения сорбционных характеристик и создания высокочувствительных газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре. По результатам работы были сформулированы рекомендации к технологии получения углеродных нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения для полимерных композитов, суперконденсаторов и газовых сенсоров.

Научные положения, выносимые на защиту:

- Зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композитов от частоты переменного поля в диапазоне $0,1 - 10^6$ Гц при добавлении широкого набора углеродных нановолокнистых наполнителей, отличающихся различными структурными, поверхностными и текстурными характеристиками;
- Ультразвуковое диспергирование искусственного графита в органических растворителях различной полярности приводит к существенным изменениям структуры, морфологии, химического состава, текстурных характеристик и дефектности графитовых нанопластинок;
- Получен ряд регрессионных уравнений, описывающих влияние параметров получения восстановленного оксида графита методом программируемого нагрева оксида графита при сравнительно низких температурах ($250-350^\circ\text{C}$) на насыпную плотность, выход, структурные и текстурные характеристики, а также удельную емкость суперконденсаторов;
- При использовании модифицированного метода Хаммерса показано начало образования оксида графита в диапазоне времени синтеза 10–60 мин;
- Показана принципиальная возможность получения четырех различных видов оксидов графита в процессе синтеза по модифицированному методу Хаммерса с отношениями C:O (ат., по данным РФЭС) 0,52–2,33 и

температурами восстановления 154–188°C только за счет использования различных продолжительностей;

- Получены активные углеродные материалы «ядро-оболочка» для определения аммиака в газовой фазе, обладающие экстремально высоким откликом (22,5 %, 27,9 % и 31,4 % по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃, соответственно).

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в работе, обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: просвечивающей и растровой электронной микроскопии, ИК- и КР-спектроскопии, масс-спектрометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии. Помимо этого, достоверность данных, полученных в работе, подтверждается адекватностью созданных регрессионных моделей.

Апробация работы. Практические результаты и основные научные положения работы были обсуждены и представлены на следующих конференциях: международная конференция 8-й форум стратегических технологий IFOST-2013 (Улан-Батор, Монголия, 2013), 4-ая всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014), международная Российско-Казахстанская научно-практическая школа-конференция (Новосибирск, 2015), международная конференция EMRS Spring Meeting 2016 (Лилль, Франция, 2016), международная конференция 39 International Spring Seminar on Electronics Technology ISSE-2016 (Пльзень, Чехия, 2016), международная конференция High-Tech in Chemical Engineering – 2016 (Москва, 2016), международная Российско-Казахстанская научно-практическая школа-конференция (Алматы, Казахстан, 2016-2021 гг.), международная конференция 11-й форум стратегических технологий IFOST-2016 (Новосибирск, 2016), международная конференция «Catalysis: from science to industry» (Томск, 2016), международная конференция «Композит–2016» (Энгельс, 2016), международная

конференция 12-й форум стратегических технологий IFOST-2017 (Ульсан, Южная Корея, 2017), международная конференция «Технология органических веществ» (Минск, Белоруссия, 2017), международная конференция «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2017), международная конференция 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference (2nd JTACC+V4 2019) (Будапешт, Венгрия, 2019), российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2019).

Личный вклад автора заключается в выборе и формировании направления исследования, разработке экспериментальных методик, получении и интерпретации экспериментальных данных, формулировании основных выводов и результатов работ по теме диссертации.

Публикации. По теме диссертации непосредственно опубликовано 46 работ, в том числе 26 статей в рецензируемых журналах, из которых 23 входят в международную базу цитирования Scopus и 3 в журналах, рекомендованных ВАК; 4 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы из 327 наименований. Работа изложена на 378 страницах, содержит 72 таблицы, 182 рисунка.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Нановолокнистые углеродные материалы

Нановолокнистые углеродные материалы являются достаточно обширным классом и существенно различаются по своей структуре и морфологии. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных проблеме синтеза и исследования свойств таких материалов, достаточно сложно сформулировать развернуто их классификацию по строению и физико-химическим характеристикам.

1.1.1 Классификация нановолокнистых углеродных материалов

Можно условно разделить нановолокнистые углеродные материалы (НУМ) на два вида наноструктур – углеродные нановолокна (УНВ) и углеродные нанотрубки (УНТ). Основным отличием материалов друг от друга является ориентация графеновых слоев относительно оси филамента (нанотрубки или нановолокна). Как правило, УНТ в своем составе всегда содержат протяженный пустой канал.

Классификация НУМ представляет собой достаточно спорный вопрос, но в общем виде можно выделить следующие основные разновидности НУМ в зависимости от их структуры (рисунок 1.1) [1–3]:

- УНВ со структурой «вложенных конусов» (рисунок 1.1a) (структура типа «рыбий скелет», «рыбья кость», “cup stacked nanofibers”, “fishbone structure”). Структура отличается расположением графеновых слоев под углом к оси волокна так, что они образуют структуры, напоминающие вложенные друг в друга конусы. Исходя из классических типов УНВ протяженный внутренний канал, который зачастую характерен для углеродных нанотрубок, в них отсутствует. Однако встречаются работы, в которых УНВ со структурой вложенных конусов содержали его [1];
- УНВ со структурой «колода карт» (другие названия структуры «стопка монет», «плоско-параллельная структура»). Внутри нановолокон отсутствует

полый канал, а графеновые слои ориентированы перпендикулярно оси волокна (рисунок 1.1б);

- УНТ – это филаменты, которые образованы слоями графена с ориентацией параллельно его оси (рисунок 1.1в). Углеродные нанотрубки представлены тремя основными разновидностями: одностенные (ОУНТ), двустенные и многостенные нанотрубки (МУНТ) [4].

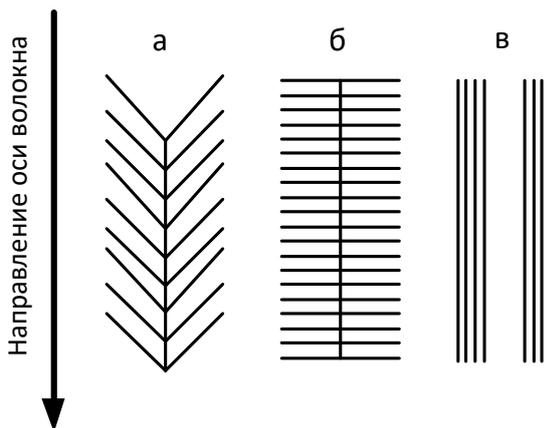


Рисунок 1.1 – Схематическое представление расположения графеновых слоев в основных разновидностях НУМ [1–3]:

а – структура «вложенных конусов»; б – структура «колода карт»; в – структура углеродных нанотрубок

Вышеописанный перечень видов нановолокнистых углеродных материалов не является полностью окончательным, поскольку существуют некоторые другие разновидности, которые обладают своей специфической морфологией: бамбукоподобные нановолокна, цепеобразные нановолокна и т.д. [5,6]. Проблема четкой классификации углеродных наноструктур существует, поскольку большинство авторов по разному относятся к тем или иным их разновидностям.

Если сравнивать УНТ и УНВ, то отношение L/D первых значительно выше в силу меньшего диаметра. Как правило, если филамент имеет высокий диаметр (ориентировочно выше 20–40 нм), то с большей долей вероятности это углеродные нановолокна. Синтез УНВ, как правило, проводят при более низких температурах, и они закономерно являются более дефектными по сравнению с

УНТ [7,8]. Этот факт так же подтверждается сравнительно более высокими температурами, используемыми для синтеза УНТ, по сравнению с нановолокнами [9]. Выход УНТ является более низким по сравнению с УНВ, поэтому они содержат большое количество каталитических наночастиц. Закономерно, зольность УНТ выше. Если рассматривать способ синтеза, то он зачастую связан с образованием аморфного углерода и сажевых частиц, которые «загрязняют» продукт и повышают затраты на его очистку (purification) [10]. В то же время для некоторых электронных применений УНТ являются более перспективными, поскольку имеют более правильную структуру, меньшую дефектность, большую проводимость по сравнению с УНВ.

Если рассматривать УНВ с точки зрения технологии, то они сами по себе являются более технологичными. В работе [3] УНВ были получены в гранулированном виде. В работах [2,11] были разработаны специальные реакторы для этого процесса. В работе [12] авторы разрабатывали различные математические модели реакторов для синтеза УНВ в гранулированной форме. В данной работе указывают, что технология НУМ может быть легко масштабирована. Более низкие требования к размерам частиц, качеству катализаторов, более низкие температуры синтеза делают углеродные нановолокна более выгодными для получения в крупном масштабе. С целью удешевления технологии получения углеродных нановолокон некоторые авторы предлагают использовать более дешевые катализаторы, включая дешевые шламы и минеральное сырье. Так, в работе [13] авторы предлагают использовать красный шлам, как один из наиболее опасных отходов производства алюминия, в качестве катализатора для получения УНТ (разложение C_2H_4 производилось при $650^\circ C$). Безусловно, выходы углеродных материалов крайне низкие, зольность полученного материала составляла порядка 53,2% (по данным термогравиметрии (ТГ)), а дефектность, оцененная по отношению $I(D)/I(G)=1,65$ спектров комбинационного рассеяния света, делала углеродный материал близким к УНВ по этой величине. Более точно можно сказать, что с таким низким выходом по углероду получают композиции, состоящие из остатков красного шлама (главным

образом, оксиды железа $Fe_{1-x}O$) и УНТ/УНВ (в процессе синтеза образуются оба этих материала) [14]. Разложением метанола на красных шлаках различного происхождения получают композиты с содержанием углерода 70, 45, 34 масс.% [15]. Для получения УНВ так же используют не только наночастицы переходных металлов, но и массивные никелевые сплавы (нихром) [16,17], металлический никель [18], фехраль [19]. Такие материалы могут быть получены из хлорзамещенных углеводородов [20]: данное направление имеет высокое значение для задач инженерной экологии.

Для модифицирования электронных, механических, тепловых характеристик углеродных нановолокон более гибким процессом, нежели поиск новых катализаторов и изменение температуры синтеза, является допирование. Одним из наиболее распространенных способов допирования является допирование УНВ азотом, которое может быть реализовано за счет разложения смеси $C_xH_y-NH_3$ на никелевых и никель-содержащих катализаторах [21,22]. Благодаря наличию пиридинового азота, данные материалы широко применяются в катализе [21,23,24], газовой сенсорике [25], суперконденсаторах и батареях [26,27].

1.1.2 Термическая обработка нановолокнистых углеродных материалов

Термическая обработка НУМ в отличие от других способов обработки, например, химической обработки, используется не так часто (в силу высоких энергозатрат). В то же время, данный способ обработки позволяет существенно повысить их чистоту, степень графитации и это можно использовать в ряде применений.

В общем виде, термообработанные НУМ (под термической обработкой понимается нагрев материалов без доступа воздуха, графитация) обладают повышенной долей sp^2 -гибридизованных атомов углерода и, соответственно, показывают более высокую степень графитации. В [28] отмечали изменение удельной площади поверхности нановолокнистых углеродных материалов при воздействии термической обработки. В процессе обработки происходили

значительные структурные трансформации в УНВ: снижалась дефектность материала, каталитические наночастицы, которые присутствовали в материале удалялись (зольность материала практически стремилась к нулю). Закономерно, повышение проводимости НУМ различной структуры было вызвано ростом степени графитации. Предполагается, что снижение количества зольных примесей полезно для некоторых приложений, в которых содержание каталитических частиц имеет негативное влияние: полимерные композиты (каталитические наночастицы при нагревании могут усиливать деградацию пластиков, наполненных углеродными наноматериалами), биосенсоры (наночастицы являются нежелательными примесями, поскольку могут влиять на отклик) и т.п. Повышенная проводимость термически обработанных материалов может широко использоваться в электронных приложениях.

Если убрать тот факт, что нановолокнистые углеродные материалы несколько отличаются от классических микрометровых материалов, то повышение электрической проводимости при графитации материалов наблюдали достаточно давно для микрометровых материалов. Так, в работе [29] отмечали удельное электрическое сопротивление (УЭС) углеродных волокон после термической обработки 10^{-3} Ом·см (1200 °С) и 10^{-4} Ом·см (2800 °С). Для сравнения, УЭС волокон до графитации $6 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Помимо получения упорядоченных структур УНТ и УНВ, термическая обработка без доступа воздуха может использоваться для удаления остаточных наночастиц катализатора [6,30]. На рисунке 1.2 показано существенное снижение интенсивностей сигналов энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), относящихся к наночастицам Ni при обработке МУНТ в аргоновой атмосфере при 1200°С в течение 1 ч. Обработка при 1800°С приводила к полному отсутствию сигнала, относящегося к Ni для данных МУНТ. Кинетический анализ данных термического анализа показал, что энергия активации окисления исходных МУНТ –178,79 кДж/моль, в то время как после обработки при 1800°С она возросла до 280,77 кДж/моль. Порядок самой реакции при этом тоже возрос: для исходных

МУНТ $n=1,07$ и $n=2,12$ (Friedman метод [31,32]) для обработанных, соответственно.

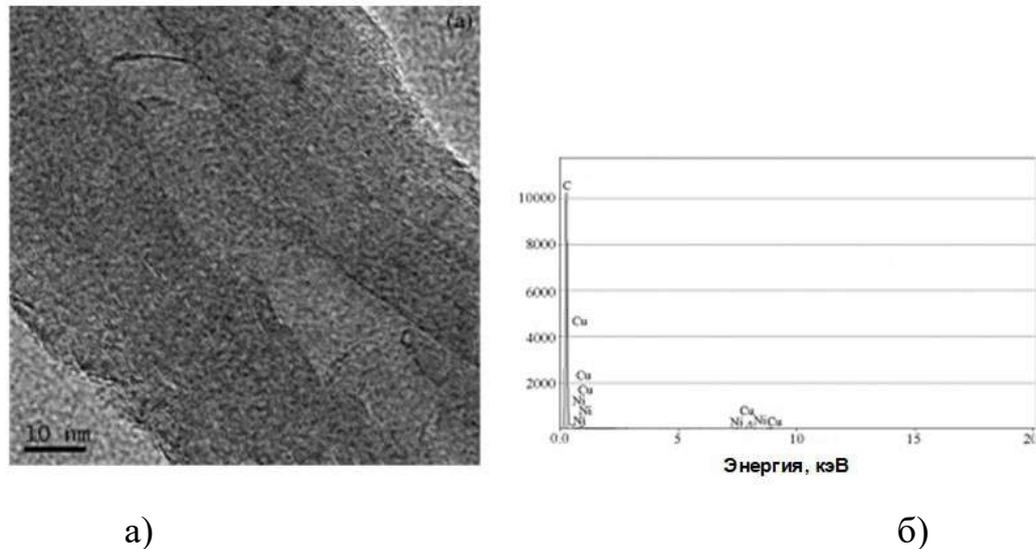


Рисунок 1.2 – ПЭМ-снимок МУНТ, термически обработанных при 1200°C в Ar (а) и ЭДС-спектр данной области (б) [6]

Вышеуказанные процессы перестройки графеновых пакетов при графитации УНВ приводят к снижению текстурных характеристик материалов. Так, в работе [33] УНВ, синтезированные на Ni-Cu/MgO катализаторе в реакторе псевдооживленного слоя, обладали удельной площадью поверхности $91 \text{ м}^2/\text{г}$, которая после обработки при 2400 , 2600 и 2800°C снизилась до 49 , 48 и $46 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. При этом авторы отмечают несколько другой механизм роста размеров кристаллитов в таких УНВ при термической обработке. Они полагают, что при нагревании углерод взаимодействует с металлическими наночастицами катализатора с образованием карбидов, которые впоследствии разлагаются с выделением углерода и тем самым размер графитовых доменов возрастает. При этом, к числу карбидообразующих элементов в составе катализатора в УНВ относят, главным образом, Al, Si, Ti.

Термическая обработка углеродных нановолокон может использоваться в ряде приложений. В [34] было проведено исследование термической обработки УНВ и ее влияние на характеристики эпоксидных композитов. Авторы отмечают

многостадийную трансформацию структуры УНВ при воздействии высоких температур. Повышение температуры вызывает укладку графеновых слоев в УНВ в разупорядоченные колонные структуры (рисунок 1.3). Далее повышение температуры выше $\sim 1250^\circ\text{C}$ вызывало образование сплошной волнистой структуры. Постепенное повышение температуры до участка графитации выше 2500°C , приводило к образованию сплошной плоской упорядоченной структуры графита. На всем протяжении процесса обработки межплоскостное расстояние d_{002} снижалось и максимально приближалось к этой величине для чистого графита.

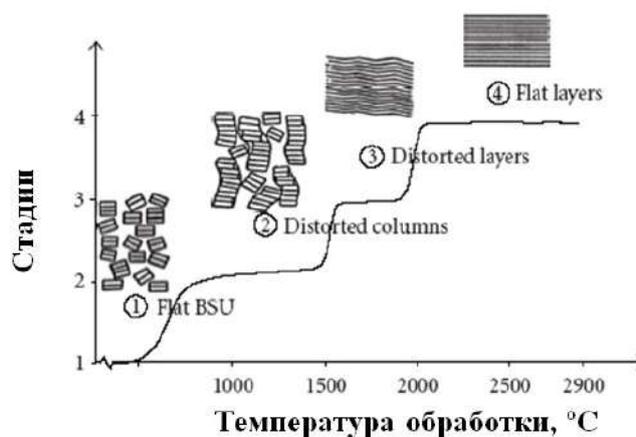


Рисунок 1.3 – Трансформации УНВ при высокотемпературной обработке без доступа воздуха [34]

С экономической точки зрения, воздействие высоких температур на УНВ и УНТ должно приводить к повышению их стоимости, поскольку показатель чистоты становится выше. Обработка приводит к удалению функциональных групп, содержащих гетероатомы, снижению содержания серы, азота, удалению пироуглеродных включений, удалению каталитических частиц. В то же время для таких применений как полимерные композиты закономерно использование таких УНВ приводит к снижению сил адгезионного взаимодействия на поверхности раздела фаз матрица-наполнитель. Диаграмма изменения величины удельного электрического сопротивления системы ЭС/УНВ с добавлением термически обработанных углеродных нановолокон, в зависимости от температуры их обработки и концентрации (рисунок 1.4). Согласно нижеприведенным данным,

термическая обработка УНВ приводит к увеличению электрической проводимости композиции на 1–2 порядка по сравнению с использованием необработанных УНВ.

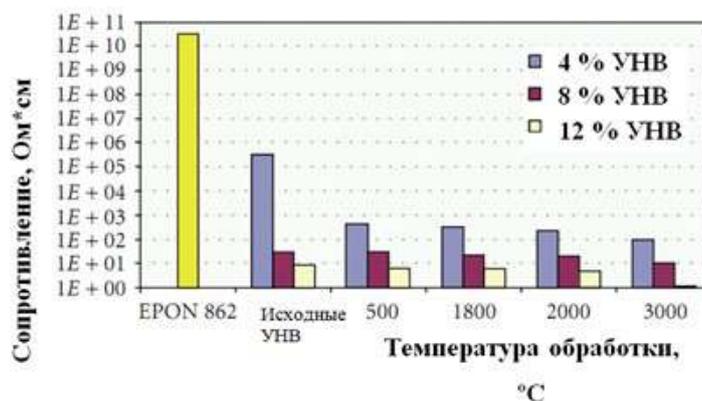


Рисунок 1.4 – Зависимость электрофизических свойств композитов ЭС/УНВ на базе термически обработанных УНВ от температуры обработки и их содержания [34]

1.1.3 Измельчение нановолокнистых углеродных материалов

Воздействие высоких механических напряжений при измельчении углеродных наноматериалом является одним из перспективных подходов для изменения их физико-химических характеристик. Несмотря на значительное количество работ по измельчению традиционных микрометровых углеродных материалов, таких как нефтекокс, металлургический кокс, графит [35], вопросы изучения структуры и трансформаций УНТ и УНВ при механическом воздействии рассмотрены достаточно слабо. Отдельным пунктом можно выделить именно высокоэнергетическое измельчение, то есть механическую активацию, поскольку помимо эффектов снижения размеров частиц материалов оно может приводить к изменению таких характеристик, как L/D филаментов, дефектность, содержание поверхностных функциональных групп и т.д.

Huang и коллеги [35] показали, что механическое измельчение графита в порошковой форме приводит к трансформации sp^2 -гибридизованных слоев материала в турбостратные структуры, в результате чего наблюдается значительное их искривление. В работе [36] было отмечено, что измельчение

графита вызывает частичную аморфизацию материала. В процессе высокоэнергетического измельчения МУНТ можно выделить следующие явления (в хронологическом порядке) [37]:

- Фрагментация (дробление) частиц. Поскольку МУНТ представлены агрегатами, состоящими из «клубков» нанотрубок, то на начальном этапе данные агрегированные частицы уменьшаются в размерах;
- Агломерация фрагментов. При воздействии механических напряжений короткие углеродные нанотрубки проявляют способность к образованию агрегатов. В результате этого возникают плотные агломераты из МУНТ;
- Уменьшение размеров агломератов. Агломераты, попадая между шарами, испытывают действие сжимающей нагрузки шаров. Частицы разрушаются, попадая между шарами.

Если сравнивать такие материал, как МУНТ и ОУНТ, то считается, что их способность подвергаться дроблению различается. Во многом это связано с различной дефектностью. Исходя из этого полагают, что ОУНТ более устойчивы по отношению к механическим воздействиям, по сравнению с МУНТ. Общим эффектом, который при этом наблюдается, является их разрезание (снижение длины, cutting), то есть снижение L/D нанотрубок [38]. Для ряда применений, где важны изотропные свойства изделий (например, полимерные композиты), это хорошо подходит.

В статье [39] также указывают на то, что длинные УНТ при их измельчении становятся короче. Воздействие механических напряжений вызывает трансформацию УНТ в слои, сгустки, гранулы. С ростом времени измельчения содержание кристаллического углерода падает и наблюдается снижение размера кристаллитов. Также в [40] было установлено влияние измельчения МУНТ на текстурные характеристики материалов, показывающее, что объем пор обладает экстремальной зависимостью от числа оборотов и времени измельчения.

Шаровое измельчение можно рассматривать как перспективный метод диспергирования углеродных наноматериалов в полимерных матрицах [41,42]. Однако, в данном случае здесь имеется ввиду именно низкоэнергетическое

воздействие и само измельчение не оказывает значительного воздействия на дефектность, длину, соотношение длины к диаметру УНВ и УНВ.

В работе [43] Kozma и соавторы предложили модель изменения длины углеродной нанотрубки при шаровом измельчении. На основании Burgio–Rojas модели были обработаны экспериментальные данные об изменении размера кристаллитов L (нм), кумулятивной энергии E_{cum} (кДж/г) и энергии шаров E_b (мДж/столкновение) (рисунок 1.5).

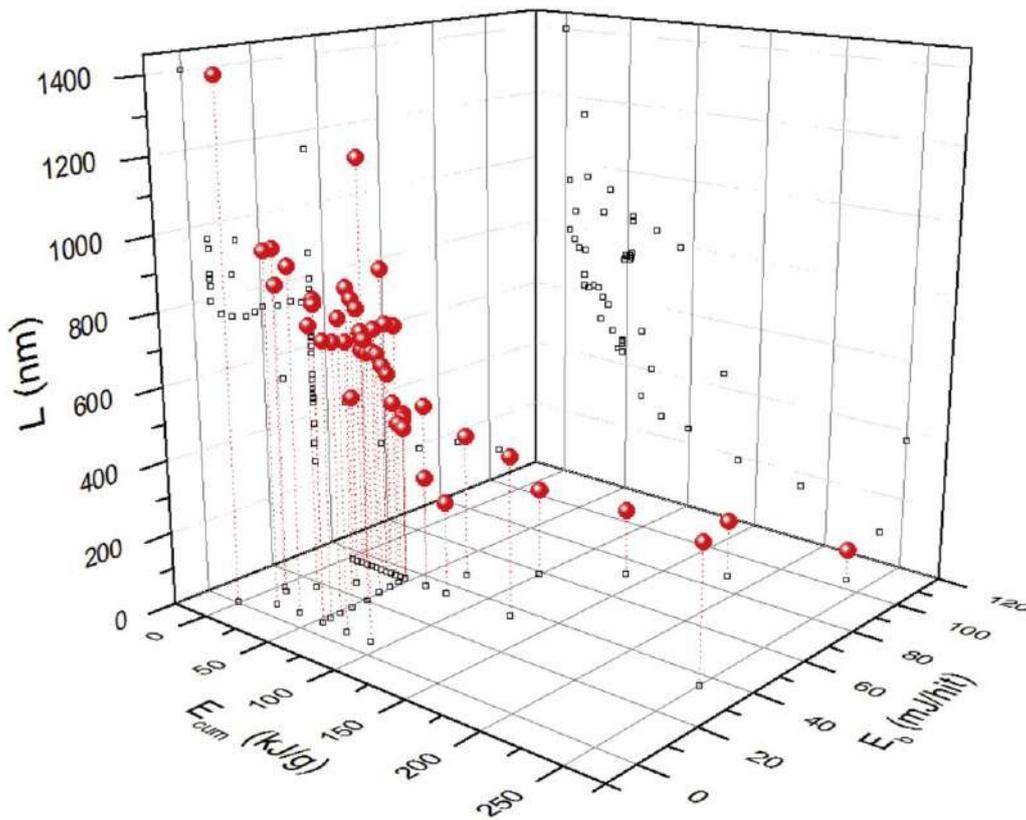


Рисунок 1.5 – Зависимость размера кристаллитов (L , нм) от кумулятивной энергии (E_{cum} , кДж/г) и энергии шаров при измельчении (E_b , мДж/столкновение)

[43]

Стоит выделить недостаточную изученность механизмов измельчения УНВ и УНТ, а влияние высокоэнергетической механической обработки нановолокнистых углеродных материалов на их использование в ряде функциональных приложений, исследовано мало.

Существует очень мало публикаций, посвященных использованию измельченных углеродных наноматериалов в композитах. Так, в работе [44]

авторы использовали МУНТ, которые сначала измельчали в центробежно-планетарной мельнице (60 мин, 200 об/мин, отношение массы шаров к массе УНТ 10:1), а затем функционализировали силаном ((3-аминопропил)триметоксисилан) (рисунок 1.6). Также существовала промежуточная ступень получения окисленных МУНТ – обработка смесью серной и азотной кислот, которая должна была приводить к образованию гидроксильных групп на поверхности. МУНТ в свою очередь подвергались силанизации. Авторы отмечали значительный рост механических характеристик композиций на базе обработанных нанотрубок. При этом роль самого шарового измельчения не была установлена, поскольку полученный эффект являлся следствием воздействия нескольких видов обработки.

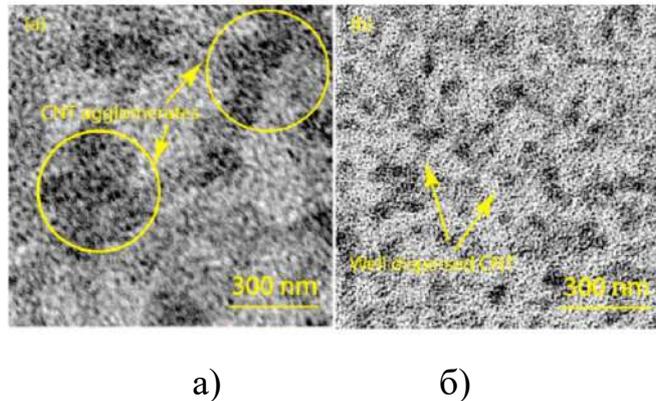


Рисунок 1.6 – ПЭМ-микротографии УНТ, которые добавляли в эпоксидную смолу EPON 862 без использования обработки (а), и УНТ, которые обрабатывали в мельнице с последующей функционализацией (б) [44]

1.1.4 Описание электрофизических свойств эпоксидных композитов с добавкой нановолокнистых углеродных материалов, как систем «диэлектрик-проводник»

Вопросы предсказания и описания электрофизических свойств полимерных композиций на базе УНТ и УНВ являются очень важными для их последующего применения. Среди основных свойств можно выделить электрическую проводимость, фактор потерь, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Для их описания часто используют уравнения,

полученные в рамках теории перколяции или теории эффективной среды. Важно учитывать, что полимерные композиты с добавлением углеродных наноматериалов – это типичные системы типа «диэлектрик-проводник». Считается, что в рамках перколяционной теории можно определить механизм проводимости в таких композициях, зная зависимости их диэлектрической проницаемости ϵ_c и электрической проводимости σ_c от угловой частоты ω . Следующие зависимости могут иметь место в области перколяционного перехода:

$$\sigma_c \sim \omega^x, \quad (1.1)$$

$$\epsilon_c \sim \omega^{-y}, \quad (1.2)$$

Оценка механизмов проводимости в композициях производится по значениям показателей степени x и y . Механизм аномальной диффузии внутри кластера наблюдается при $x=0,58$, $y=0,42$. Для межкластерной поляризации значения принимают следующий вид $x=0,72$, $y=0,28$ [45].

Важным считается определение порога перколяции, поскольку в этой точке происходит как раз переход в проводник и электрофизические свойства очень сильно изменяются. Согласно теории перколяции, значения порога перколяции определяются уравнениями зависимости электрической проводимости на постоянном токе от разности концентраций согласно (1.3) и (1.4).

$$\sigma_c \sim (\phi - \phi_c)^t \text{ при } \phi > \phi_c, \quad (1.3)$$

$$\sigma_c \sim (\phi_c - \phi)^s \text{ при } \phi < \phi_c, \quad (1.4)$$

где ϕ_c – порог перколяции; ϕ – объемная доля наполнителя; s , t – критические показатели степени.

Одним из ключевых преимуществ, присущих данной теории, является то, что значения порога перколяции и показатели степени указывают на образование определенных модельных систем. Например, показатели степени для двумерных систем составляли $s=t=1,1-1,3$ и для трехмерных систем $t=1,6-2,0$, $s=0,7-1,0$ [46].

Фактически системы всегда будут иметь некоторое отличие от базовых t и s , которые могут принимать другие значения для композитов полимер/углеродные наноматериалы. Зачастую показатели сильно отличаются от базовых значений, что достаточно часто объясняют вкладом туннельной проводимости в перенос

заряда. Если для композиций характерна туннельная проводимость, то концентрационная зависимость проводимости должна хорошо подчиняться следующему выражению $\log \sigma \sim p^{-1/3}$ [46]. Линейная аппроксимация такой экспериментальной зависимости композиции на базе эпоксидного олигомера и УНВ показана на рисунке 1.7 [47]. В работе [47] обработка экспериментальных данных электрофизических свойств показала, что два ближайших включения УНВ в композиции разделены диэлектрической полимерной прослойкой толщиной 1,2–2 нм.

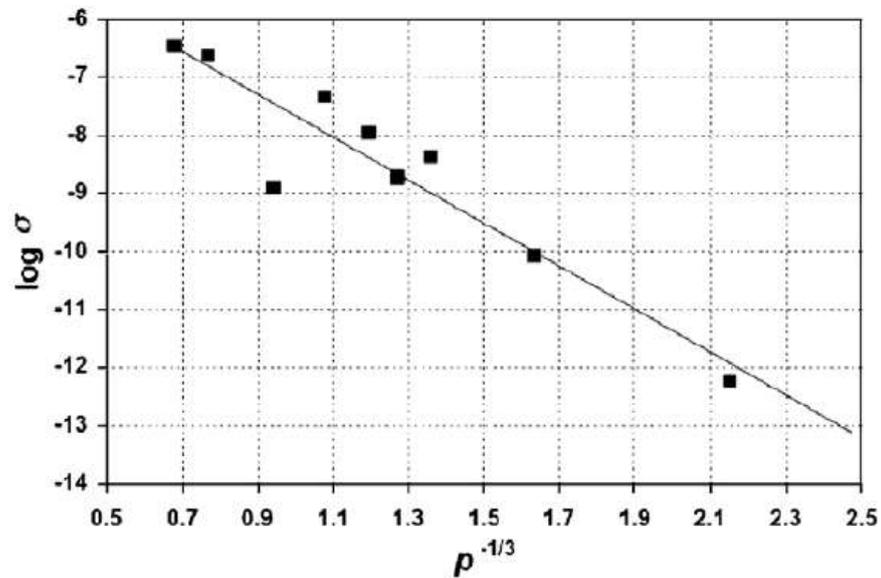


Рисунок 1.7 – Зависимость проводимости системы ЭС/УНВ от массовой доли наполнителя, аппроксимированная функцией $\log \sigma = p^{-1/3}$ [47]

Помимо уравнений, которые базируются на теории перколяции, для описания поведения транспортных свойств системы могут использоваться и другие подходы [48]. Теория эффективной среды так же позволяет получить удовлетворительные результаты [49]. Помимо этого широко распространены подходы на основе комбинаций двух теорий [50].

Одной из особенностей теории эффективной среды является возможность получать хорошие данные для композитов при объемных концентрациях $\phi \rightarrow 0$ и $\phi \rightarrow 1$. При этом теория перколяции позволяет хорошо описать транспортные свойства в области перколяционного перехода, что не удается сделать

посредством теории эффективной среды. Если известны собственные электрофизические свойства сред, входящих в состав композита «диэлектрик-проводник» (матрица (σ_m, ϵ_m) и наполнитель (σ_f, ϵ_f)), то точность такого описания несколько выше.

Феноменологическое перколяционное уравнение широко используется для описания электрофизических свойств композитов в работах [51,52]. Особенностью уравнения является наличие двух показателей степени (1.5), (1.6).

$$(1-\phi) \frac{\sigma_m^{1/s} - \sigma_c^{1/s}}{\sigma_m^{1/s} + A\sigma_c^{1/s}} + \phi \frac{\sigma_f^{1/t} - \sigma_c^{1/t}}{\sigma_f^{1/t} + A\sigma_c^{1/t}} = 0, \quad (1.5)$$

$$A = (1-\phi_c) / \phi_c, \quad (1.6)$$

McLachlan и коллеги [50] предложили использовать уравнение, сочетающее комбинацию выражений на базе теории перколяции и теории эффективной среды.

$$\phi \cdot \frac{\sigma_f^{1/t} - \sigma_c^{1/t}}{\sigma_f^{1/t} + B \cdot \sigma_c^{1/t}} + (1-\phi) \cdot \frac{\sigma_m^{1/t} - \sigma_c^{1/t}}{\sigma_m^{1/t} + B \cdot \sigma_c^{1/t}} = 0, \quad (1.7)$$

$$B = \phi_c / (1-\phi_c), \quad (1.8)$$

При $s=t=1$, уравнение (1.7) представляет собой уравнение Бруггемана для симметричной среды [53]. Уравнение на базе распределения Ферми-Дирака (1.9) использовали в работе [54].

$$\log(\sigma_c) = \log(\sigma_f) + \left[\log(\sigma_m) - \log(\sigma_f) \right] / \left[1 + \exp(b(\phi - \phi_c)) \right], \quad (1.9)$$

где b – константа.

Скейлинговые уравнения для определения диэлектрической проницаемости и проводимости композитов наполненных сажей (1.10), (1.11) были предложены в [55].

$$\sigma_c = \sigma_f \frac{(\phi_c - \phi)^t}{\phi_c^t} F_-(x_-), \phi > \phi_c, \quad (1.10)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \frac{(\phi - \phi_c)^t}{(1 - \phi_c)^t} F_+(x_+), \phi < \phi_c, \quad (1.11)$$

где $F_-(x_-)$, $F_+(x_+)$ – скейлинговые функции.

Широко распространено обобщенное правило смесей (1.12), которое позволяет с достаточно высокой точностью провести описание электрофизических свойств композиций «диэлектрик-проводник» [56].

$$\sigma_c^{\alpha_1 \cdot (1-\phi) + \alpha_2 \cdot \phi} = \phi \cdot \sigma_f^{\alpha_1 \cdot (1-\phi) + \alpha_2 \cdot \phi} + (1-\phi) \cdot \sigma_m^{\alpha_1 \cdot (1-\phi) + \alpha_2 \cdot \phi}, \quad (1.12)$$

где α_1, α_2 – это коэффициенты, которые зависят от морфологии включений проводника в диэлектрической матрице; $-1 < (\alpha_1, \alpha_2) < 1$.

Данный композит можно представить эквивалентной схемой, состоящей из набора сопротивлений и емкостей, которые соединены определенным образом друг с другом. Для параллельного и последовательного соединений показатель степени $\alpha = \alpha_1 \cdot (1-\phi) + \alpha_2 \cdot \phi$ равен $\alpha = 1$ и $\alpha = -1$, соответственно. Значения показателя степени указывают на соответствующую ориентацию слоев компонентов относительно электрического поля. При $\alpha = 1$ слои ориентируются параллельно полю. При $\alpha = -1$ слои ориентированы перпендикулярно. Особенностью реальных систем, например, диэлектрик со сферическими включениями проводника, является то, что показатели существенно отличаются от вышеописанных предельных случаев. Фактически соединение между фазами представляет собой некоторый промежуточный вариант между параллельным и последовательным [56].

1.2 Графитоподобные и графеноподобные материалы

1.2.1 Оксид графена и оксид графита

Оксид графита и оксид графена представляют собой два разных типа материалов, которые содержат на поверхности достаточно большое количество кислородсодержащих функциональных групп [57–59]. В общем виде, содержание кислорода в оксидах графита варьируется в диапазоне от 10 до 40 масс.%. Родственным материалом по отношению к нему является оксид графена, который представлен не объемными частицами, а полислоями графена, на поверхности которых находятся кислородсодержащие функциональные группы. Стоит отметить, что оксид графита (ОГ) – это 3D-материал [60,61], в то время как оксид

графена – 2D [59]. Оба материала при нагревании сохраняют способность к эксфолиации (расслаиванию, вспучиванию), что является следствием разложения функциональных групп и выделения воды, интеркалированной между графеновыми слоями [62]. Выделение газовой фазы вызывает расширение межслоевого пространства между графитовыми пакетами и соответственно это приводит к получению более пористого материала. Ультразвуковая обработка суспензии оксида графита позволяет получить оксид графена. Вторым подходом для синтеза является обработка графита с использованием ряда методов синтеза, включая модифицированный метод Хаммерса [63,64].

Оксид графита и оксид графена выступают в роли основных прекурсоров для получения графена [65], полислоистого графена [66], графеновых нанопластинок [67]. Таким образом, получение графена производится через восстановление оксида графена (reduced graphene oxide) методом top down (рисунок 1.8).

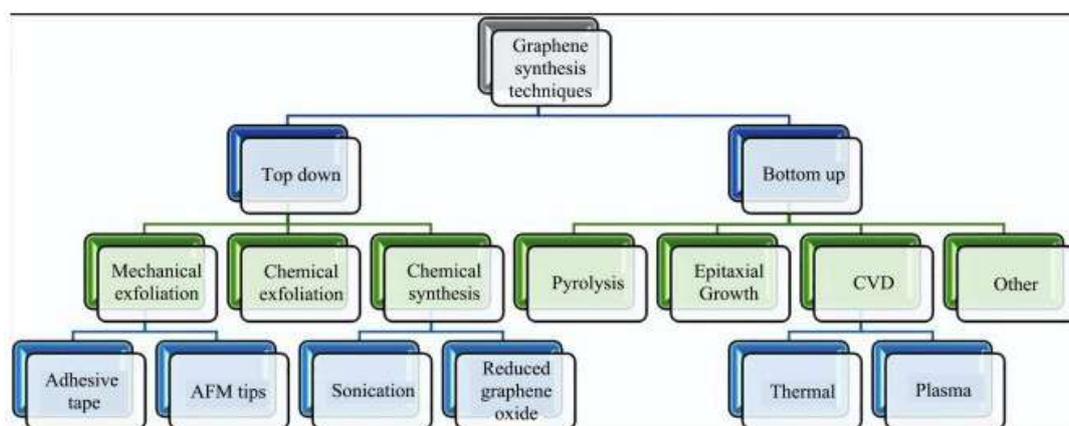


Рисунок 1.8 – Блок-схема основных способов синтеза графена [68]

Синтез оксида графита проводят с использованием следующих основных методов: метод Хаммерса (Hummers) [69], метод Штауденмайера (Staudenmaier) [70] и метод Броди (Brodie) [71]. Безусловно, в настоящее время существует большое количество вышеуказанных методов и их модификации, но в общем виде метод Хаммерса наиболее часто используется для синтеза ОГ. Это связано с тем, что применяются сравнительно более безопасные реагенты, он отличается большой гибкостью и имеет значительный потенциал для дальнейшей

модификации. Существует множество подходов для модификации метода Хаммерса [58,72–74]. В последнее время значительное количество работ посвящено созданию способов синтеза без использования нитрата натрия (NaNO_3 -free methods), которые считаются более экологичными, но в то же время базируются также на методе Хаммерса [75–77]. Например, метод Marcano-Tour [77] предполагает исключение нитрата натрия из реакционной смеси и увеличение количества перманганата калия, а также проведение реакции в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. При этом авторы отмечают, что химическое восстановление оксида графена, полученного по данному методу, позволяет получать графен с такой же электрической проводимостью, что и классический, полученный по методу Хаммерса. Отмечается, что с экологической точки зрения метод не приводит к выделению токсичных газов и более подходит для крупномасштабного синтеза оксида графена.

Основным прекурсором для получения оксида графита или оксида графена является искусственный или природный графит. Исследования по получению оксида графита показали, что по данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) отношение С:О составило 2 и было примерно одинаково, однако, менялось содержание sp^3 -углерода (12,8% и 4,9% для природного и синтетического графитов, соответственно). Этот фактор и различный количественный состав функциональных групп оказывают значительное влияние на кинетику образования нанослоев оксида графена при ультразвуковом диспергировании. Например, оксид графена, полученный из природного графита показывает очень быстрый рост динамики эксфолиации и установление максимума при 6 ч (84%), а другой образец показывает рост в ходе первых 10 ч и затем постепенное увеличение до 24 ч (рисунок 1.9) [78]. В общем случае сложно установить определенную связь между видом графита, используемого для синтеза оксидов графита (или оксидов графена) и его физико-химическими свойствами. Существующие данные во многом противоречивы.

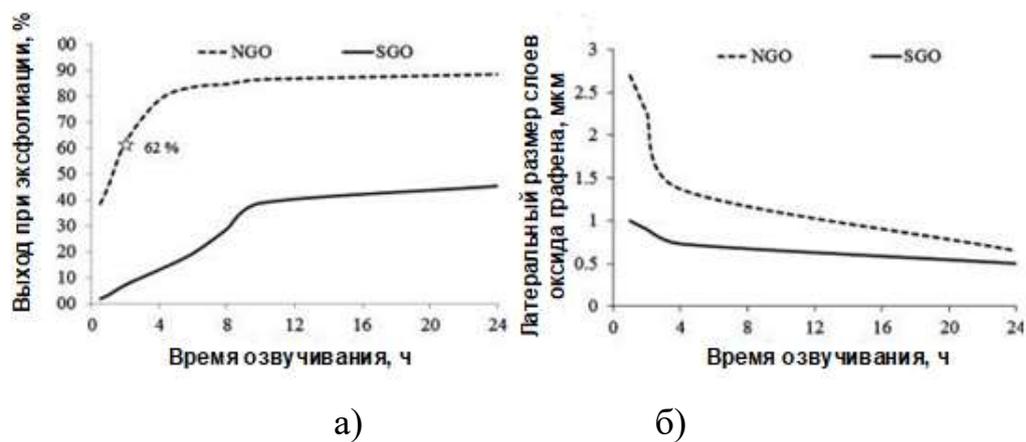


Рисунок 1.9 – Выход при эксфолиации ОГ (а) и латеральный размер нанослоев оксида графена в зависимости от времени ультразвукового диспергирования (б): NGO – природный графит; SGO – искусственный графит [78]

Типичные снимки растровой электронной микроскопии (РЭМ) химически восстановленных оксида графита и оксида графена показаны на рисунке 1.10.

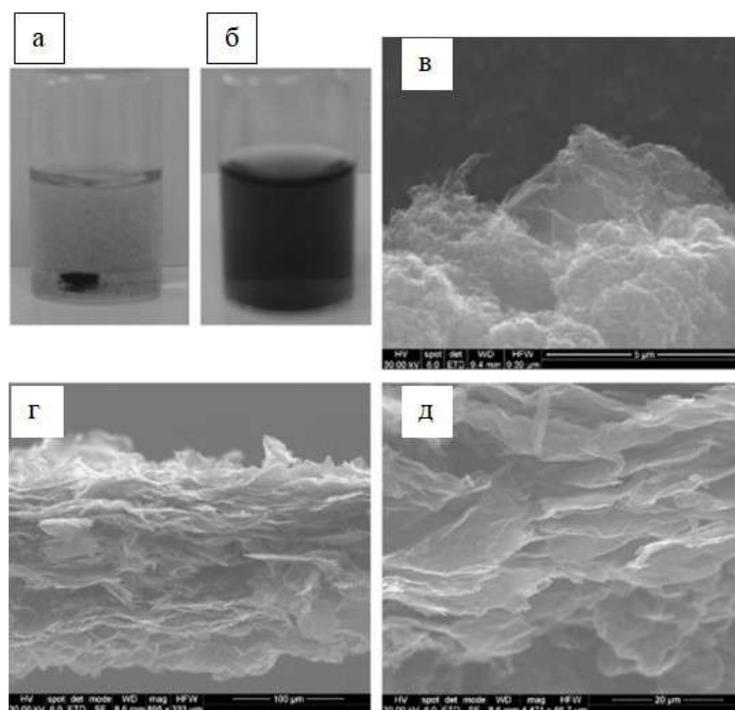


Рисунок 1.10 – Фотографии суспензии оксида графита (а) и оксида графена (б). РЭМ–снимки химически восстановленного оксида графена (в) и химически восстановленного оксида графита (г, д) (гидразина моногидрат, 1 мкл/3 мг материала; водная суспензия материала с концентрацией 3 мг/мл) [79]

Интересно, что удельная площадь поверхности материала по БЭТ сильно зависела от типа материала. Например, для восстановленного оксида графита она составила 82 м²/г, а для восстановленного оксида графена – 487 м²/г, что связано с тем, что нанопластины оксида графена дают большую пористость. При этом авторы отмечают, что в процессе восстановления оксида графита, восстановленный материал представлен прямыми графеновыми слоями, в то время, как восстановленный оксид графена – изогнутыми [79]. В работе [80] авторы отмечали, что с точки зрения строения, в оксиде графена, как и оксиде графита, в графеновом слое могут находиться ароматические домены, в которых атомы углерода находятся в sp²-гибридизации, и окисленные домены, в которых атомы углерода находятся в sp³-гибридизации с различными дефектами, вакансиями и т.п. (рисунок 1.11).

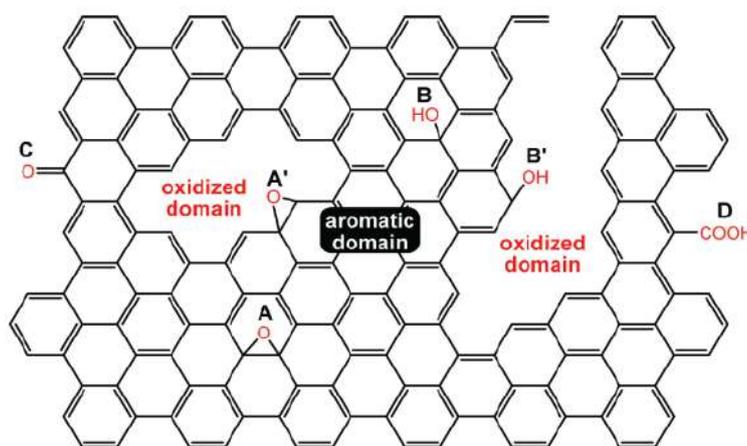


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение кислородсодержащих групп в ОГ:

A – эпоксидные группы внутри ароматических доменов; A' – эпоксидные группы на краях ароматических доменов; B – гидроксильные группы внутри ароматических доменов; B' – гидроксильные группы на краях ароматических доменов; C – карбонильные группы на краях ароматических доменов; D – карбоксильные группы на краях ароматических доменов [80]

В то же время, кислородсодержащие домены плотно соединены в слоях между собой и при нагревании образуют пенообразную структуру восстановленного ОГ [81]. Данный материал является аналогом пенографита (терморасширенного графита).

1.2.2 Термическое восстановление оксида графена и оксида графита

Термическое восстановление оксидов графена и оксидов графита достаточно часто применяется для получения восстановленных модификаций этих материалов: восстановленный оксид графена и восстановленный оксид графита (reduced graphene oxide, reduced graphite oxide). В общем виде, термическое восстановление оксида графита – это получение углеродного материала, в котором содержание функциональных групп ниже и содержание кислорода в элементном составе также ниже, по отношению к исходному ОГ [82]. Qui и коллеги [83] исследовали кинетику разложения оксида графита и определили, что термическое восстановление ОГ относится к реакциям разложения или диспропорционирования:



Безусловно, реакция, представленная выше, является несколько упрощенным вариантом для методов синтеза оксидов графита и оксидов графена (Hummers [69], Tour [64], например), поскольку в материале также содержится сера, азот, которые выделяются в виде соответствующих газов SO_2 , NO_x . В работе [84] авторы также подтвердили, что основными продуктами восстановления оксида графена являются H_2O , CO_2 и CO , но в то же время данные термопрограммируемой десорбции показали наличие следовых количеств кислорода, выделяемого в газовую фазу при нагревании образца. При этом авторы установили, что порядок реакции разложения оксида графена (single-layer graphite oxide) $n = 2$. Энергия активации этого процесса составила 32 ± 4 ккал/моль.

Стоит отметить, что разложение функциональных групп при восстановлении оксидов графена и оксидов графита приводит к образованию отверстий в графеновых слоях [85]. В особенности это критично для оксида

графена, который является прямым прекурсором для получения графена, чья дефектность должна быть минимальной для применения графена в электронных приложениях [86].

Важные параметры для характеристики поведения оксида графита при нагревании определяются с помощью термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Очень критичной является оценка температур экзотермического пика восстановления ОГ. Так, в работе [61] проводились исследования оксида графита и композита оксид графита/хитозан при нагревании (рисунок 1.12). Восстановление оксид графита начинается в районе 150–160°C и это выражается в сильном экзотермическом эффекте. В то же время, введение хитозана приводило к сдвигу начальной температуры пика в область более низких температур.

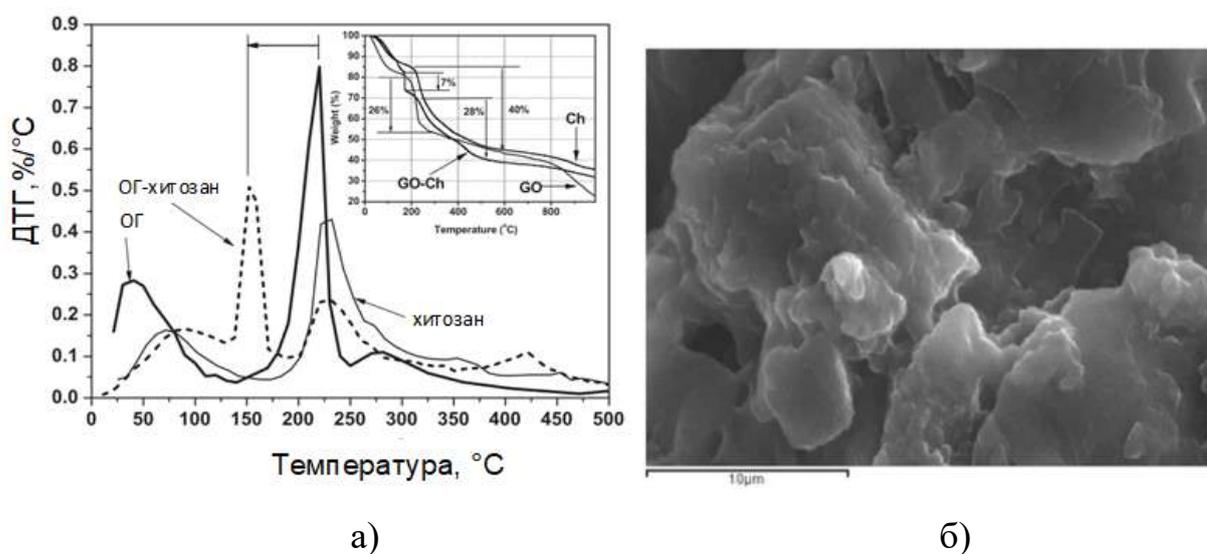


Рисунок 1.12 – ДТГ-кривые оксида графита (GO), композита оксид графита/хитозан (GO-Ch) и хитозана (Ch) (вставка на рисунке – ТГ-кривая) (а); РЭМ-снимок исходного оксида графита (б) [61]

Термическая стойкость оксидов графита сильно зависит от условий синтеза. Так, в работе [87] при синтезе оксида графита не использовали этап окисления (вызванный образованием Mn_2O_7/MnO_3^+ в H_2SO_4) и данные образцы показали низкую термическую стойкость (максимум на ДТГ кривой при 174,5°C) (рисунок 1.13). При этом использование дополнительной выдержки при 70°C в течение 8 ч

вызывает сдвиг максимум на ДТГ кривой в область 207,9°C. Таким образом, использование этапа гидролиза без стадии окисления вызывает переход эпоксидных групп в гидроксильные и ДТГ показывает очень близкую термическую стабильность по сравнению с предыдущим образцом (207,4°C). Некоторые авторы полагают, что гидроксильные группы, присутствующие в составе оксида графена, делают его более термически стабильным, по сравнению с материалом, в котором присутствуют эпоксидные группы [80].

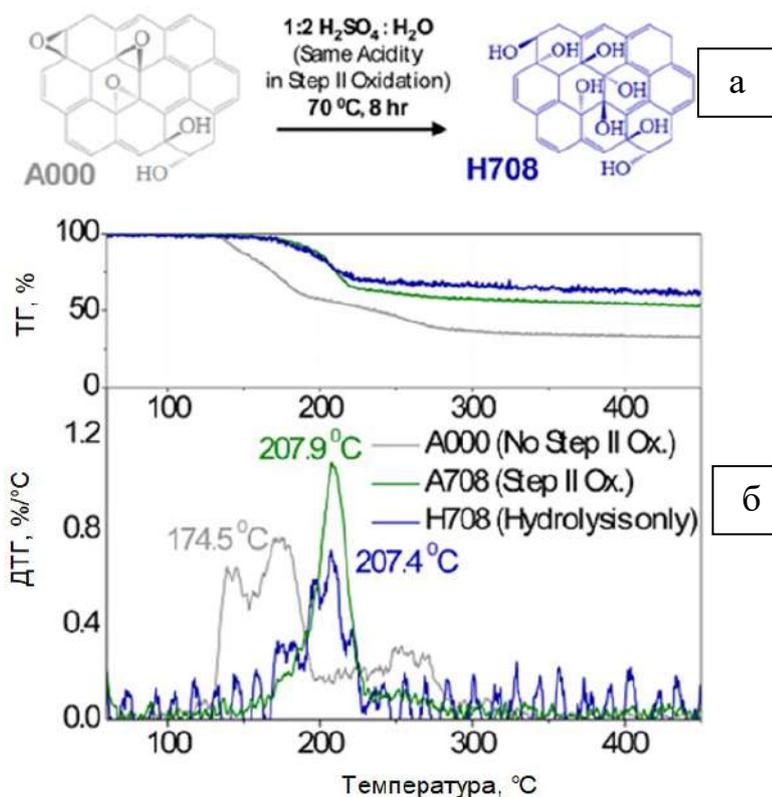


Рисунок 1.13 – Схема приготовления оксида графена H708 с использованием гидролиза (а) и (б) ТГ-кривые образцов A000 (0,130 г KMnO₄/1 мл H₂SO₄, 35°C в течение 2 ч), A708 (0,130 г KMnO₄/1 мл H₂SO₄, 35°C в течение 2 ч; 2 мл H₂O/1 мл H₂SO₄ добавляли, 70°C в течение 8 ч) и H708 (0,130 г KMnO₄/1 мл H₂SO₄, 35°C в течение 2 ч и гидролиз) и их первая производная по температуре [87]

В таблице 1.1 представлены данные основных работ, которые посвящены термическому анализу оксида графита и оксида графена.

Таблица 1.1 – ТГ/ДСК данные процесса восстановления ОГ при нагревании

Потеря массы (суммарная), %	Начало ДСК-пика, °С	Максимум ДСК-пика, °С	Конец ДСК-пика, °С	Тепловыделение, Дж/г	Метод синтеза	Газовая атмосфера (расход газа)	Ссылка
44	160	184	202	652	Модиф. метода Хаммерса	Ar (200 см ³ /мин)	[88]
н/у	150	206	н/у	1680	Модиф. метода Хаммерса	N ₂ (200 см ³ /мин)	[89]
н/у	150	н/у	н/у	1600	Модиф. метода Хаммерса	N ₂ (н/у)	[83]
28	н/у	558	н/у	1080	Метод Броди	N ₂ (н/у)	[90]
н/у	н/у	~180	н/у	1360	Модиф. метода Хаммерса	н/у	[91]
56,7	195	213	н/у	1200–1300	Метод Хаммерса	N ₂ (н/у)	[62]
н/у	н/у	~210	н/у	6000–8000	Модиф. метода Хаммерса	N ₂ (н/у)	[57]
58	142	182	300	н/у	Модиф. метода Хаммерса	воздух (75 см ³ /мин)	[92]

Как видно, количество теплоты, выделяющейся при восстановлении ОГ, сильно зависит от метода синтеза, скорости нагрева, газовой среды, элементного состава материала и других факторов. В отличие от метода Хаммерса, достаточно малое количество публикаций посвящено исследованию поведения ОГ при нагревании, который получен по методу Броди.

Стоит также отметить, что имеет место еще одна проблема проведения термического анализа (ТГ/ДСК) такого рода материалов, которая связана с их взрывным термическим расширением при нагревании. Многие авторы отмечают эту проблему и активно используют данный эффект для получения пористых

восстановленных оксидов графена/оксидов графита [74,89,93]. Скорость нагрева при ТГ/ДСК должна быть выбрана с учетом того, что объем материала не должен меняться в процессе измерения, иначе возможен выброс частиц углеродного материала из тигля. Данный эффект очень важен при проведении кинетических исследований ОГ, когда верхний предел температур нагрева образца будет ограничен.

Существуют значительные различия в значении энергии активации процесса восстановления ОГ: 142 кДж/моль [83], 154,8 кДж/моль [84], 167 кДж/моль [94].

Исходя из опубликованных данных, достаточно трудно проследить зависимость между содержанием кислорода в материале и температурой начала восстановления оксида графита. В работе [95] были получены образцы, которые начинали восстанавливаться при $128\pm 6^\circ\text{C}$, $116\pm 1^\circ\text{C}$ и $100\pm 2^\circ\text{C}$ и они находились в некоторой корреляции с удельной площадью поверхности по БЭТ (12,2 м²/г, 7,0 м²/г, 0,8 м²/г, соответственно). При этом содержание кислорода в уже восстановленных одним и тем же способом образцах составило 10 масс.%, 23 ± 2 масс.% и 26 ± 10 масс.%, соответственно.

Стоит отметить, что теплота, выделяющаяся при нагревании ОГ (более точно это можно назвать взрывным восстановлением) достаточно высока. Максимальные значения могут достигать 1600–1680 Дж/г, что сравнимо с некоторыми высокоэнергетическими соединениями. Это важно учитывать при организации крупномасштабного производства, процессов обработки и хранения оксидов графена, оксидов графита и родственных материалов [89].

Важным аспектом является качественный состав функциональных групп в оксидах графита, который, как уже было сказано выше, может в значительной степени влиять на величину энтальпии восстановления ОГ. Qui и коллеги [83] упоминали, что присутствие эпоксидных групп в оксиде графита приводит к повышению энтальпии процесса (рисунок 1.14а). В то же время, ОГ с высоким содержанием гидроксильных групп будет показывать более низкую энтальпию. Интересно, что старение образца (время, прошедшее с момента синтеза) не

приводит к значительным изменениям температуры начала восстановления и энтальпии (рисунок 1.14б).

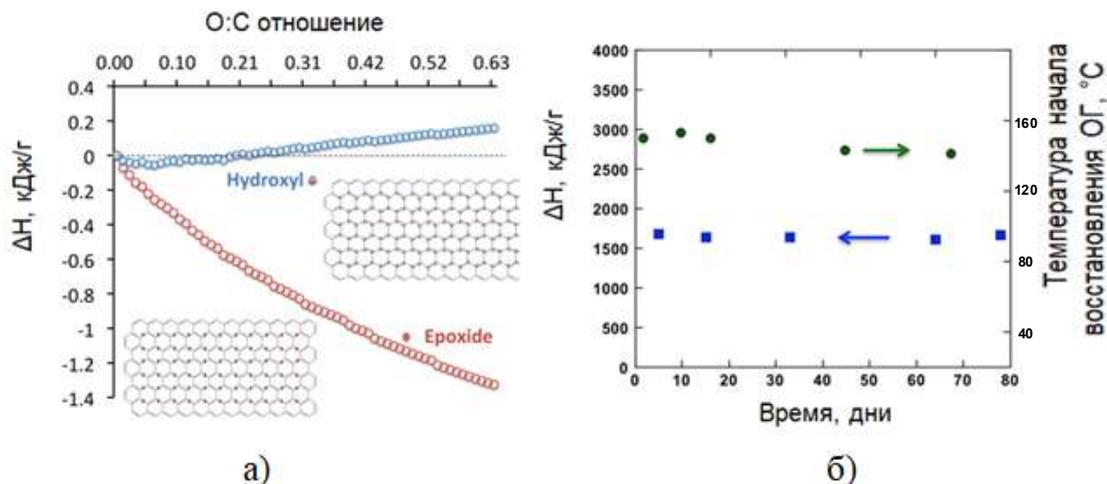


Рисунок 1.14 – Теоретические значения энтальпии восстановления ОГ с различным соотношением O:C и количеством эпоксидных групп (красная линия) или гидроксильных групп (синяя линия) (а); влияние старения ОГ на температуру начала восстановления и энтальпию восстановления (б) [83]

Для термической характеристики ОГ необходимо оценивать количество процессов, происходящих при нагревании материала и проводить их интерпретацию. В работе [96] авторы предполагают, что восстановление ОГ состоит из четырех процессов: 1 – ниже 160°C, 2 – от 160 до 210°C, 3 – от 210 до 300°C, 4 – выше 300°C. Интересно, что авторы выделили процесс 3, который при более детальном анализе ДСК-кривых являлся эндотермическим, что связывают с образованием кислорода и ароматических побочных продуктов, как результат разложения функциональных групп на поверхности оксида графита. Однако, говоря о разложении функциональных групп, необходимо принимать во внимание их перегруппировку.

Помимо оценки энтальпии процесса, некоторые авторы предлагают оценивать количество функциональных групп по потере массы в определенном диапазоне температур. Например, в работе [97] авторы указывают, что лактонные группы разлагаются в диапазоне 250–300°C, в то время как карбоксильные группы в диапазоне от 100 до 250°C. Существует некоторая проблема

интерпретации данных, поскольку пики на ДТГ- и ДСК-кривых накладываются, что безусловно затрудняет описание этого процесса [73].

Термическое восстановление ОГ сильно зависит от скорости нагрева и конечной температуры, до которой производится нагрев [98,99]. При нагреве могут выделяться следующие газы, как результат разложения функциональных групп: (CO) карбонильные/хинонные > (CO₂) лактонные > (CO) фенольные > (CO и CO₂) ангидридные > (CO₂) карбоксильные [100]. Существует несколько путей трансформации данных групп при нагреве (рисунок 1.15).

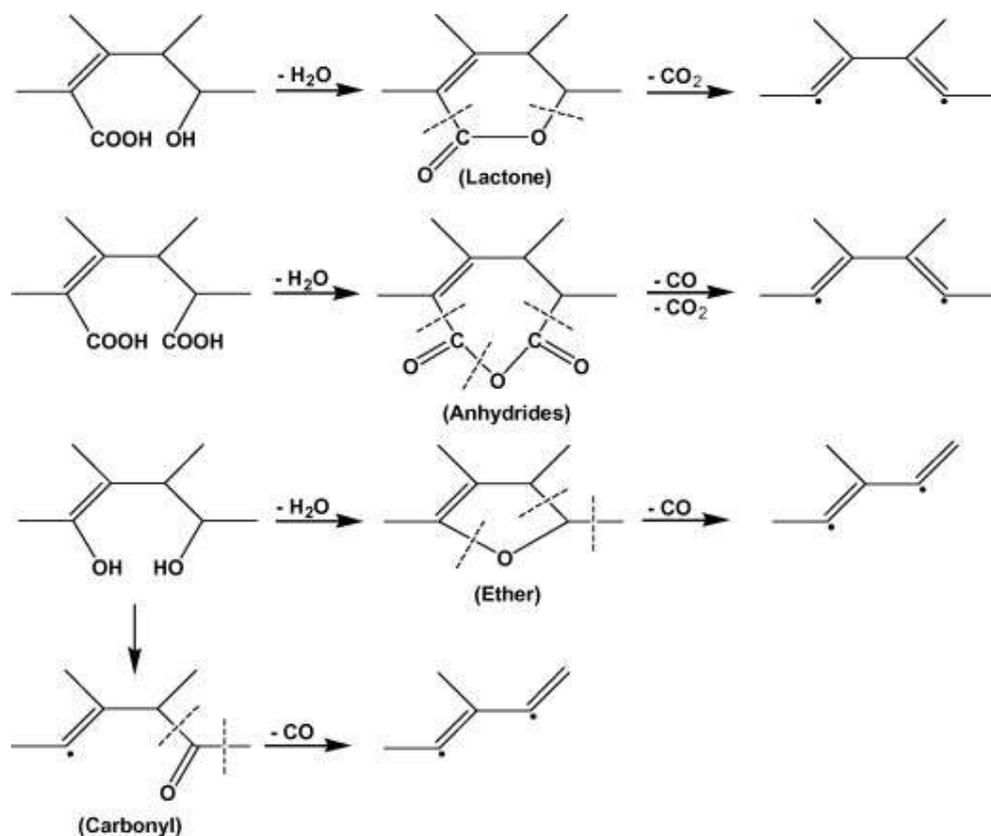


Рисунок 1.15 – Возможные пути трансформации функциональных групп оксида графита при термическом восстановлении ОГ [102]

Выделяют пять стадий восстановления ОГ: (I) удаление физически связанной воды (30–150°C); (II) удаление химически связанной воды, которое может иметь место в промежутке между потерей массы при разложении карбоксильных и гидроксильных групп (150–400°C). В то же время, выделение CO₂, как результат разложения карбоксильных групп, может иметь место [101]. (III) Образование CO и CO₂ (III), как результат разложения ангидридов (400–

600°C). Разложение лактонных и эфирных групп (IV), связанное с выделением CO и CO₂ (600–800°C). Выделение CO в результате разложения наиболее стабильных хинонных и карбонильных групп (V) (800–1000°C) [100].

В работе [103] результаты термогравиметрии показали, что более 30% потери массы при нагревании ОГ приходится на диапазон температур 110–230°C, что они связывают с удалением только кислородсодержащих групп. Однако, стоит отметить, что несмотря на большое количество работ по этому вопросу, исследования выделения интеркалированной воды из оксида графита при его нагревании практически не проводились. В значительной мере это вызвано тем, что существует проблема отделить выделение воды интеркалированной и воды, образовавшейся в результате разложения функциональных групп (например, карбоксильных групп).

Удаление функциональных групп с поверхности окисленных графеновых слоев может в значительной мере влиять на дефектность материалов, полученных восстановлением. При этом термическое восстановление оксида графена зависит от плотности покрытия поверхности графенового слоя функциональными группами. Если плотность покрытия сравнительно невысока (рисунок 1.16), то атомы кислорода, находящиеся в форме эпоксидных групп при нагревании разлагаются с выделением кислорода, но оставляют sp² углеродный скелет нетронутым. При высоких степенях покрытия разложение функциональных групп может идти по двум конкурирующим путям: либо с образованием CO₂, либо с образованием CO [104].

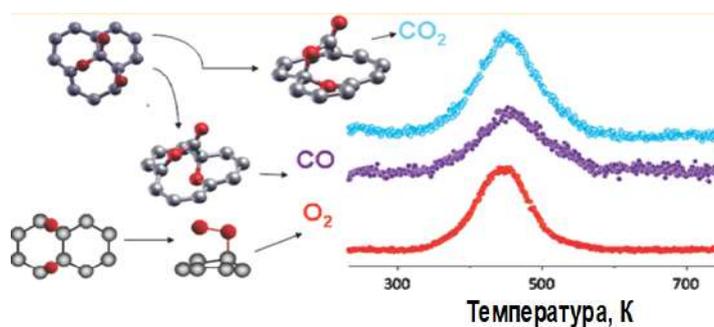


Рисунок 1.16 – Различные пути образования продуктов при нагревании оксидов графена [104]

Термическое поведение оксида графита при его нагревании после восстановления и трансформации в восстановленный оксид графита различается существенно (рисунок 1.17) [105]. Обычно на ДСК-кривой оксида графита (при съемке в воздушной среде) присутствуют два характерных пика, соответствующие эксфолиации (~250°C) и окислению (~570°C). Химическое восстановление оксида графита гидразином приводит к увеличению соотношения С:О и следовательно на ДСК-кривых присутствует пик малой интенсивности, который также относится к процессу восстановления ОГ и он начинается при более низких температурах. Термически восстановленный материал показывает отсутствие низкотемпературного ДСК-пика при нагревании.

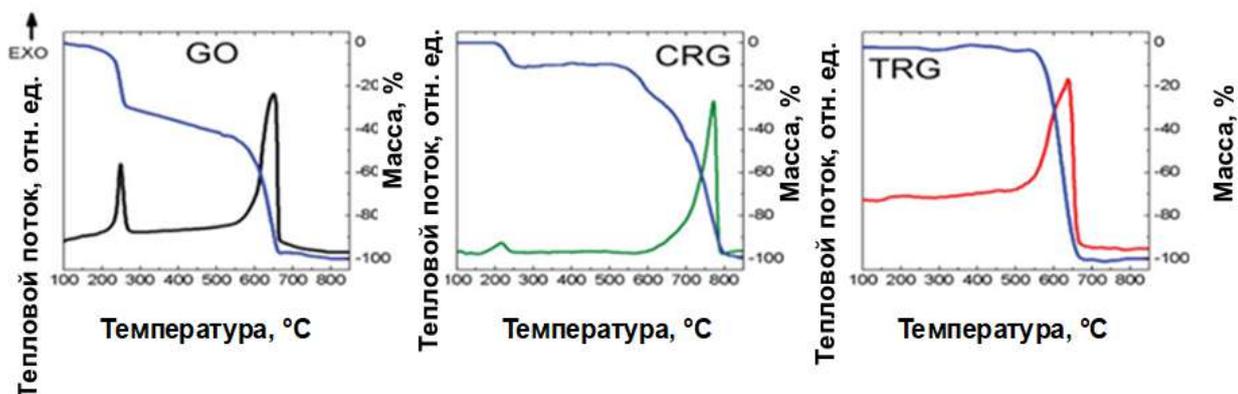


Рисунок 1.17 – ТГ/ДСК-кривые различных материалов (в воздухе):

GO – исходный невосстановленный оксид графита, CRG – химически восстановленный ОГ, TRG – термически восстановленный оксид графита [105]

Как было сказано выше, процессы получения восстановленного оксида графита и восстановленного оксида графена обычно проводятся в режиме термоудара, что требует достижения высоких температур [106]. Широко распространено нагревание до температур выше 800–900°C: 1100°C в вакууме 10^{-5} Торр [107], 500–1100°C в Ar при атмосферном давлении [108]. Закономерно, считается, что повышение давления приводит к росту давления в межслоевом пространстве ОГ и появлению более развитой пористости. Так, на основании расчетов по уравнениям состояния определили, что при 300°C давление между

слоями достигает 40 МПа, а при 1000°C повышается до 130 МПа [109]. Расчет константы Гамакера показал, что давления 2,5 МПа достаточно, чтобы разделить две пластинки ОГ. Стоит принять во внимание, что давление, которое создавалось было рассчитано на основе предположения, что потеря массы образца возникает в результате выделения CO_2 . Это указывает на несколько упрощенный вариант расчетов, поскольку в процессе нагрева выделяется не только CO_2 , но и CO , H_2O , а также другие газы, в зависимости от элементного состава оксида графита. Следует также отметить, что дефектность материалов также никак не учитывалась при расчете давления, хотя согласно теоретическим предпосылкам более дефектным материалам требуется меньшее давление для эксфолиации.

Существуют и другие подходы, которые позволяют снизить эти температуры. В работе [110] восстановление оксида графена до многослойного материала проводили при 360°C в герметичной ампуле с добавлением порошка селена. Однако данный процесс нельзя в полной мере отнести к термическим, поскольку существует эффект химического восстановления эпоксидных групп (рисунок 1.18).

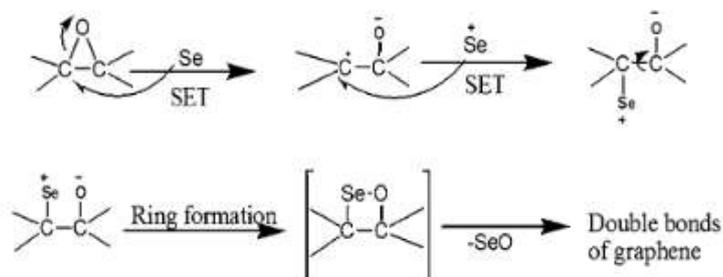


Рисунок 1.18 – Вероятный механизм образования C=C связей из эпоксидных групп при использовании порошка селена [110]

Важным аспектом является изменение дефектности ОГ при его нагревании. В работе [111] была предложена структурная модель материала при термическом восстановлении (рисунок 1.19). Предполагается, что при комнатной температуре (рисунок 1.19а) sp^2 -гибридизованные области материала отделены друг от друга атомами кислорода. По мере восстановления растет доля связей между кластерами. Дальнейшее восстановление приводит к удалению кислорода и

увеличению числа связей между графитовыми доменами за счет образования новых sp^2 -кластеров (рисунок 1.19 б-г). Интересно, что при повышении отношения С:О в материале при восстановлении, может возникать перколяционный характер роста проводимости $\sigma = A(x - x_c)^\alpha$. Критическое значение x_c соответствует 60% содержанию углерода в sp^2 -гибридизации. При этом показатель степени $\alpha=6,53$, что можно отнести к туннелированию, как основному механизму переноса заряда в материале [112].

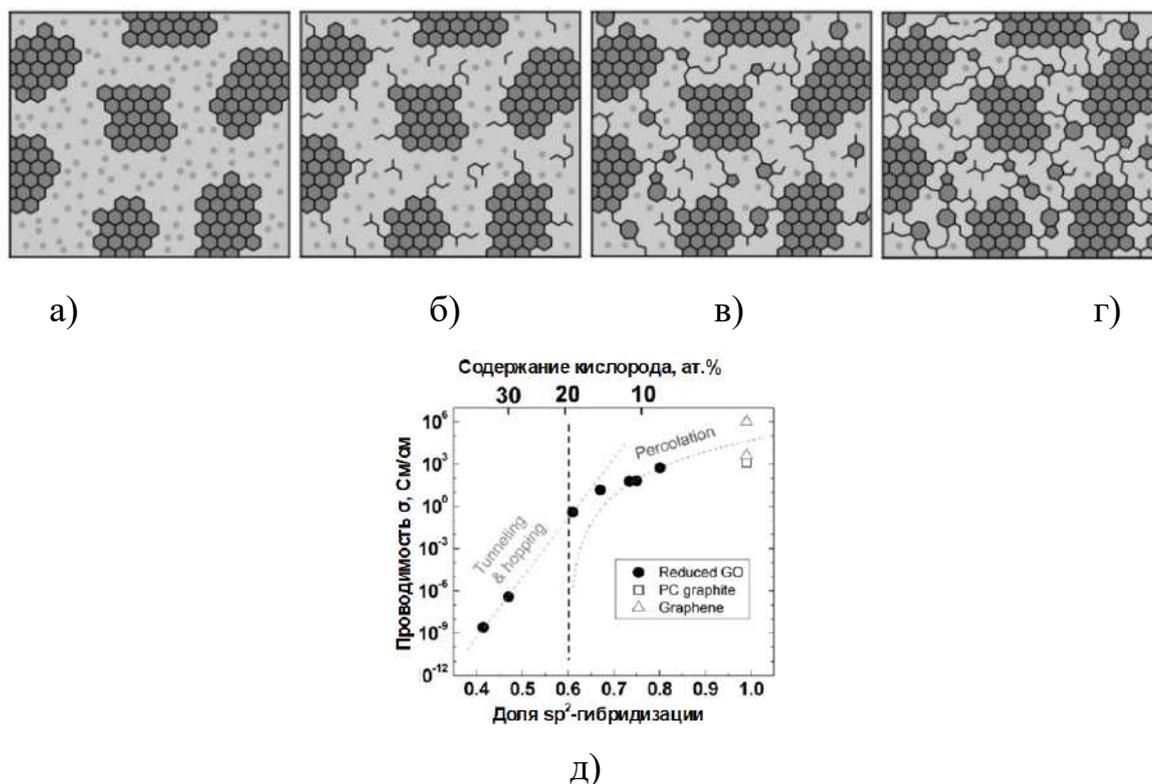


Рисунок 1.19 – Структурная модель графеновых слоев ОГ на различных стадиях термического восстановления при температурах:

а – комнатная температура; б – $\sim 100^\circ\text{C}$; в – $\sim 220^\circ\text{C}$; г – $\sim 500^\circ\text{C}$ (темные области – sp^2 -гибридизованные кластеры углерода; светлые области – sp^3 -гибридизованные кластеры углерода); д – перколяционное поведение проводимости в зависимости от доли sp^2 -гибридизации и содержания кислорода

1.2.3 Химическое восстановление оксида графита и оксида графена

Помимо нагрева, для восстановления ОГ широко используют различные органические и неорганические вещества: гидразин [80], борогидрид натрия [113], гидроксилламин [114], гидрохинон [113], аскорбиновую кислоту [115] и другие. В некоторых работах используется высокоэнергетическое измельчение [116] отдельно или в сочетании с восстановлением вышеуказанными химическими реагентами [113]. Несмотря на высокую эффективность химического восстановления ОГ, шаровое измельчение также показывает высокую эффективность. На рисунке 1.20а показаны ТГ-кривые образцов ОГ до и после измельчения (центробежно-планетарная мельница FRITSCН Pulverisette 7, 800 об/мин, 180 мин) [116]. Как видно, отсутствие характерных ДТГ-пигов в районе 300–550 К указывает на существенное восстановление ОГ в результате воздействия высоких механических напряжений. Было обнаружено сильное снижение интенсивности пика РФЭ спектра (286,95 эВ) (рисунок 1.20б). Однако, вопрос изменения дефектности материала, который образуется в результате восстановления, и его пригодности для ряда функциональных приложений (суперконденсаторы, газовые сенсоры, электроника) остается открытым, поскольку реальных экспериментальных результатов не было опубликовано.

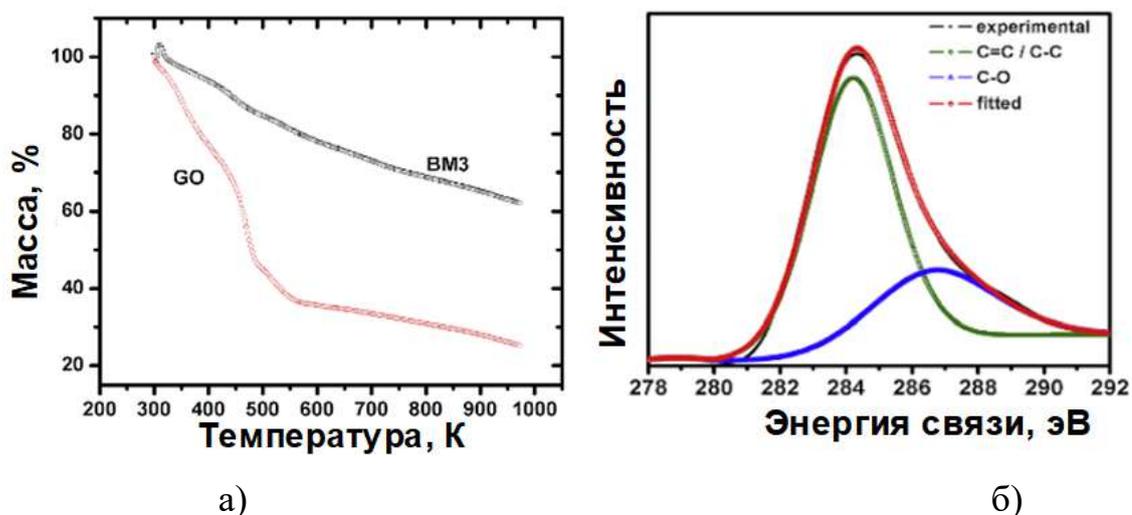


Рисунок 1.20 – ТГ-кривые ОГ и измельченного ОГ (N_2) (а), а также РФЭ спектр ОГ после измельчения (б): GO – исходный ОГ; BM3 – измельченный ОГ

Высокотемпературная обработка (графитация) также может рассматриваться, как способ термического восстановления оксида графита, с помощью такого метода можно получать высококачественные пленки или фольги rGO [117]. В последнее время развиваются работы, направленные на использование природных прекурсоров (экстракт листьев эвкалипта [118], корни моркови [119], экстракт семян *Terminalia chebula* [120]) в качестве восстановителей для получения восстановленных оксидов графенов, но в таких работах не приводят сравнение качества полученных образцов с традиционными восстановителями, часто используемыми при синтезе (NaBH_4 [113,121], N_2H_4 [122,123]). Вышеуказанные методы восстановления ОГ можно отнести к «green methods» получения графена и графеноподобных материалов.

В работе [124] для восстановления оксидов графена использовали сольвотермальный метод. В качестве жидкой фазы использовались серная кислота и органический растворитель (диметилформамид, диметилсульфоксид). Авторы отмечали, что использование кислоты существенно ускоряет восстановление и приводит к снижению количества кислорода, а также к более высокой проводимости, чем в случае использования только одного растворителя. Например, соотношение C:O и электрическая проводимость повысились в 1,5 и 6,6 раза, соответственно, при использовании смеси кислоты и органического растворителя. Большинство авторов сходятся во мнении, что сольвотермальный метод так же является «eco-friendly», поскольку не использует токсичных реагентов, как, например, в случае восстановления гидразином. В то же время отмечается, что достаточно сложно получить высокую степень восстановления ОГ: метод отличается низкой интенсивностью и большой продолжительностью [125,126].

Подход с использованием кислоты, ускоряющей дегидратацию оксида графита был также предложен в работе Gao и коллег [127], которые использовали двухстадийный (химический) метод восстановления ОГ: деоксигенация NaBH_4 с последующей дегидратацией в концентрированной H_2SO_4 . В работе [128] авторы применяли только восстановление с использованием серной кислоты, но в две

стадии. На первой стадии производилась обработка разбавленной серной кислотой (при комнатной температуре). На второй стадии полученный восстановленный ОГ обрабатывался концентрированной серной кислотой (кипячение с обратным холодильником). Предполагается, что на первой стадии ОГ, который по мнению авторов, преимущественно состоял из эпоксидных и гидроксильных групп восстанавливается, главным образом, за счет реакций раскрытия цикла в эпоксидных группах. Данные группы затем переходили в гидроксильные.

На рисунке 1.21 показан цвет суспензии порошка ОГ и его восстановленных форм, обработанных в NaBH_4 и H_2SO_4 , а также при двухстадийной обработке в серной кислоте. При этом по данным РФЭС, содержание эпоксидных и гидроксильных групп (полоса 286,5 эВ) снижалось с 36 ат.% до 9 ат.% при обработке NaBH_4 и затем в H_2SO_4 . Двухстадийная обработка H_2SO_4 позволила достичь содержания 12 ат.% эпоксидных и гидроксильных групп, что говорит о сравнительно высокой эффективности данной обработки. Данные соотношения интенсивностей пиков КР-спектроскопии I_D/I_G показало также эффективность такого способа восстановления, которые для ОГ составили 1,3 и для двухстадийной обработки серной кислотой – 1,75, а для обработки NaBH_4 и затем в H_2SO_4 – 1,5. Стоит отметить, что одностадийная обработка в концентрированной серной кислоте не позволила достичь высокой степени восстановления ОГ.



Рисунок 1.21 – Восстановление ОГ (образец GO), в NaBH_4 и затем в H_2SO_4 (образец SBH*SA) и в разбавленной, а затем концентрированной H_2SO_4 (образец SA_d*c) [128]

В [129] авторы использовали HBr для получения частично восстановленного оксида графена. Оксид графена помещали в 100 мл воды и обрабатывали ультразвуком (22 кГц). Затем в суспензию добавляли HBr (3 мл, 40 масс.%), которую кипятили с обратным холодильником на масляной бане при 110°C в течение 24 ч. До обработки отношение $\text{C}:\text{O}$ было равно 2, после обработки снизилось до 3,9. Стоит отметить значительную длительность данного метода, что в принципе характерно для большинства методов химического восстановления, например, гидразином (24 ч) [122], NaBH_4 (8 ч) [130], $\text{Sn}^{2+}/\text{HCl}$ (8 ч) [131].

В последнее время развиваются каталитические методы химического восстановления оксидов графена. Например, в работе [132] производили восстановление оксида графена NaBH_4 при 150°C в среде безводного AlCl_3 . Использование катализатора позволило достичь более глубокой степени восстановления, что выразилось в повышении электрической проводимости материала (рисунок 1.22а).

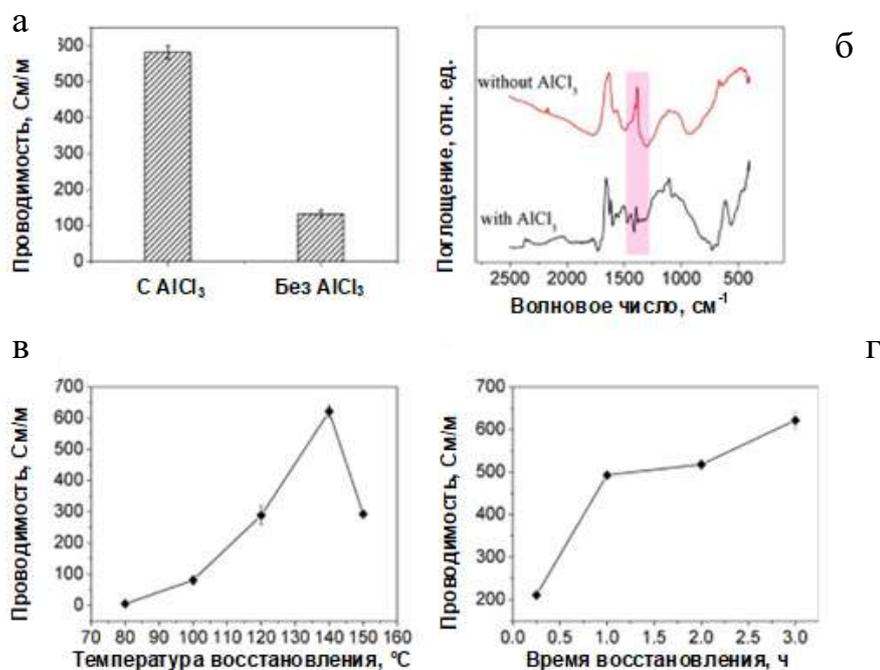


Рисунок 1.22 – Проводимость восстановленного оксида графена с использованием безводного AlCl_3 и с ним (а); ИК-спектр образцов (б); влияние температуры (в) и времени восстановления (г) на проводимость каталитически восстановленного оксида графена [132]

Авторы связывают рост проводимости при использовании катализатора с повышением эффективности удаления гидроксильных групп (рисунок 1.22б). Было установлено, что проводимость растет с повышением температуры восстановления и достигает максимума при 150°C (рисунок 1.22в). В то же время продолжительность восстановления повышает проводимость материала (рисунок 1.22г).

Различные способы восстановления ОГ приводят к изменению формы ТГ-кривых (рисунок 1.23) [115]. Как видно, наиболее интенсивное восстановление достигается при обработке ОГ HI по сравнению с другими соединениями (HBr, N_2H_4 , $NaBH_4$, H_2SO_4 , $C_6H_8O_6$ и глюкоза).

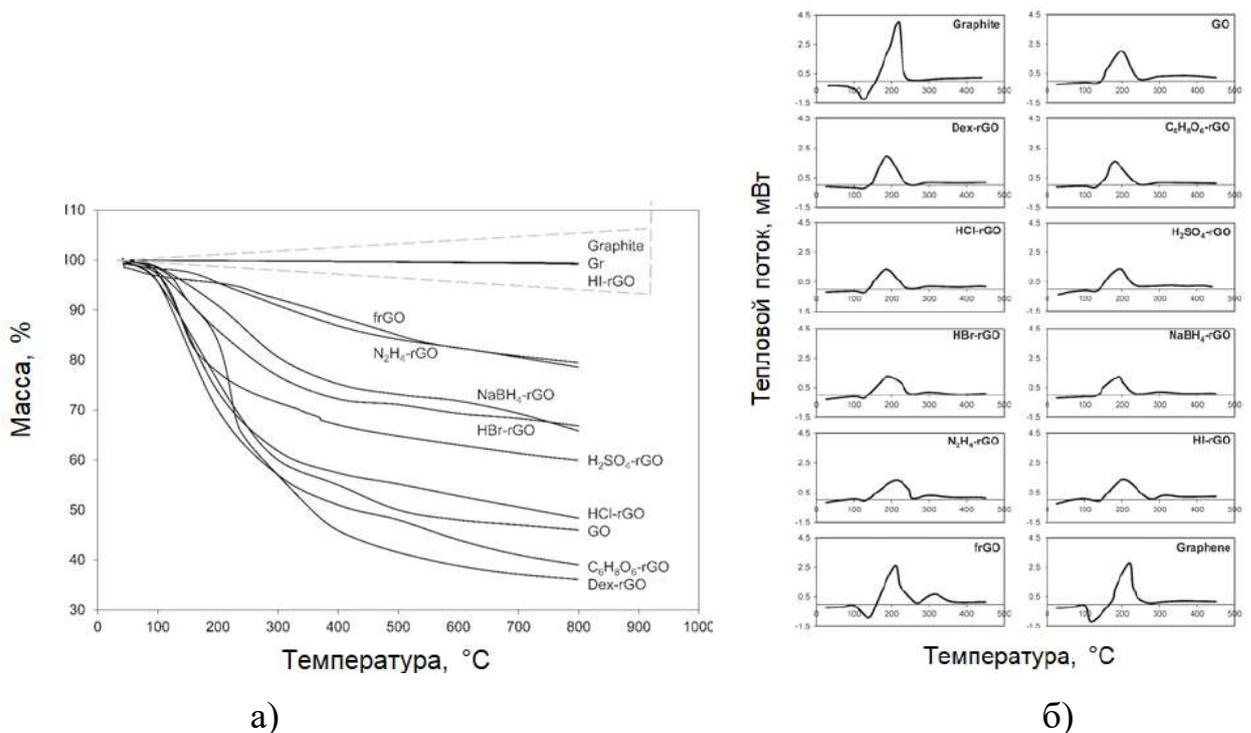


Рисунок 1.23 – ТГ-(а) и ДСК-кривые (б) различных типов восстановленного ОГ [115]

В [97] восстановление ОГ аскорбиновой кислотой произошло также достаточно полно, поскольку отсутствовал характерный ДТА пик в районе 150–300°C и выраженная степень потери массы (рисунок 1.24). В то же время восстановление ОГ приводит к потере интеркалированной воды при условии, что эксфолиации не происходит, но при этом наблюдается лишь небольшая потеря

массы (около 23,5% при нагреве до 900°C). Масс-спектрометрия показала наличие CO_2 и SO_2 , образовавшихся в результате разложения функциональных групп.

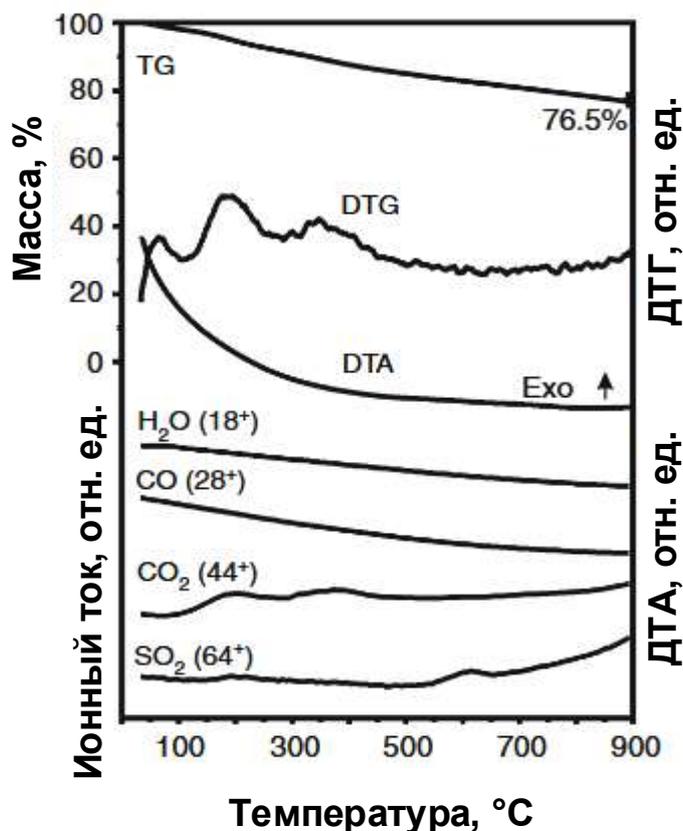


Рисунок 1.24 – ТГ/ДТА–МС кривые восстановленного ОГ (He атмосфера)
[97]

Резюмируя вышесказанное, стоит отметить, что химическое восстановление ОГ проводят при значительно больших продолжительностях по сравнению с термическим. Кроме того, химическое и термическое восстановление по-разному воздействуют на определенные виды функциональных групп. В таблице 1.2 показано как действуют химическая обработка гидразином и термическое восстановление на различные виды функциональных групп ОГ [80]. Таким образом, термическая обработка, по мнению авторов, не приводит к удалению эпоксидных групп, как расположенных на краях, так и внутри ароматических доменов. В то же время, химическая обработка не приводит к удалению гидроксильных групп на краях доменов и карбонильных групп. Нельзя не отметить, что эти данные были получены расчетным путем и их

экспериментальная проверка не проводилась, в том числе, включая проблему экспериментального определения одних и тех же групп, которые расположены как на краях ароматических доменов, так и внутри них.

Таблица 1.2 – Влияние различных видов обработки на функциональные группы в составе ОГ [80]

Группы	Восстановление гидразином при комнатной температуре	Термическое восстановление при 700–1200°C	Восстановление гидразином с последующим термическим восстановлением
A	+	–	+
A'	Конвертируются	–	–
B	+	+	+
B'	–	+	+
C	–	–	–
D	+/- Частично	+	+

Прим. «+» – группы удаляются из материала; «–» - группы не удаляются из материала. A – эпоксидные группы, расположенные внутри ароматических доменов; A' – эпоксидные группы, расположенные на краю ароматических доменов; B – гидроксильные группы, расположенные внутри ароматических доменов; B' - гидроксильные группы, расположенные на краю ароматических доменов; C – карбонильные группы на краю ароматических доменов; D – карбоксильные группы на краю ароматических доменов

1.2.4 Графитовые нанопластинки

В последнее время все большим интересом пользуются исследования графитоподобных материалов: графитовых нанопластинок (ГНП) или графеновых нанопластинок. ГНП – это материал, состоящий из пластинок графита, латеральные размеры которых составляют несколько микрометров, толщина которых может достигать величины до 100 нм [133]. Существуют два основных

способа получения ГНП. Первый заключается в ультразвуковой обработке графита (так называемой эксфолиации, отшелушивании, отслаивании, *exfoliation*) в различных жидкостях (чаще в органических растворителях). Второй метод применяется значительно чаще и заключается в ультразвуковой обработке терморасширенного графита.

Ультразвуковое отшелушивание нанопластинок от графита представляет значительные сложности, поскольку требует значительной концентрации энергии акустического излучения при воздействии на суспензию, поэтому этот метод используется не так часто [134], за исключением ультразвукового диспергирования интеркалированного графита или оксида графита, межплоскостное расстояние в котором выше. С точки зрения экономики, ГНП представляют собой достаточно дешевый проводящий материал с высокой степенью графитации, который может быть получен из восстановленного оксида графита, терморасширенного графита и т.д.

В работе [134] графитовые нанопластины были получены ультразвуковым диспергированием природного графита в муравьиной кислоте в течение 2 ч (1 г графита, 50 мл 98% HCOOH). Авторы полагали, что воздействие акустического излучения на графит в муравьиной кислоте способствует не только эксфолиации нанопластинок, но и их окислению. По данным РФЭС, материал практически полностью состоял из углерода (99,35 ат.%) и обладал отношением O:C равным 0,006. Микрофотографии на рисунке 1.25 показали образование нанопластинок сравнительно малой толщины. Поскольку данная работа относится к одной из первых, то изначально авторы указывают название материала, как графитовые нанопластины (*graphite nanoplatelets*), но в настоящее время для обозначения такого материала уже используется термин графеновые нанопластины (*graphene nanoplatelets*), так как они по своей сути представляют малослойный графен. Авторы также использовали модифицированный метод Хаммерса для получения пластинок оксида графена в суспензии (0,5 мг/мл), что привело к повышению содержания кислорода до 33,25 ат.% (согласно РФЭС) и O:C 0,501. В результате сильного окисления материал представлял собой совокупность искривленных

графеновых слоев (рисунок 1.25в). Электрическая проводимость такого материала снизилась с $(5,98 \pm 0,11) \cdot 10^4$ См/м (ГНП) до $(2,65 \pm 1,06) \cdot 10^{-3}$ См/м (нанопластины оксида графена) после обработки с использованием модифицированного метода Хаммерса.

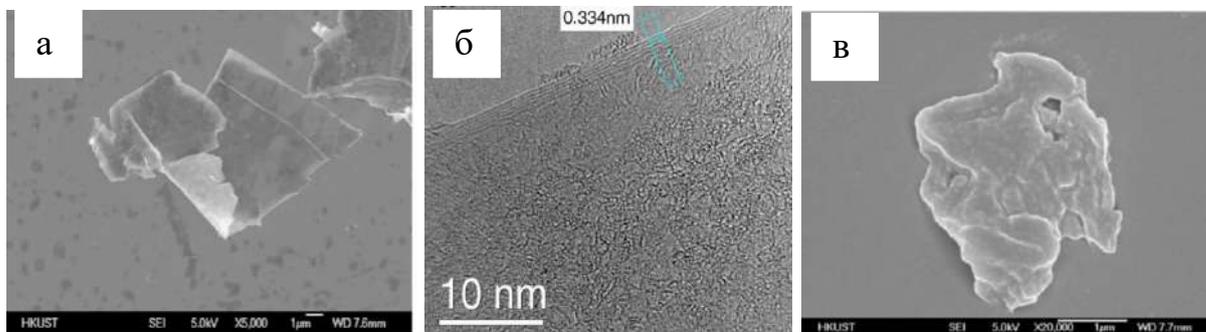


Рисунок 1.25 – РЭМ- (а) и ПЭМ-снимок ГНП (б) (УЗ диспергирование, 1 г графита, 50 мл 98% HCOOH); (в) РЭМ-снимок ГНП после обработки по методу Хаммерса [134]

В одной из ранних работ [135] ГНП со средней толщиной 4,5 мкм и диаметром 46 мкм были получены из терморасширенного графита (ТРГ) нагреванием интеркалированных соединений графита (ИСГ) при 1050°C в течение 30 с. ТРГ обрабатывали ультразвуком в ацетоне в течение 8 ч.

В некоторых работах для получения графеновых нанопластинок из графита не используют ультразвук, а применяют высокоэнергетическое измельчение. В работе [136] графит смешивали с некоторым пигментом DY50 (75 мг с 225 мг, соответственно) и агатовыми шарами (отношение массы шаров к массе материала 20:1) и измельчали в течение 2 ч. Однако полученный порошок для предотвращения агрегации все равно на несколько минут обрабатывали ультразвуком в воде, в конечном итоге получали чернила. Полученный состав наносили на гибкие пленки, медную фольгу методом печати и такие покрытия показали высокую стабильность, в особенности при их использовании в качестве гибких нагревателей (рисунок 1.26).

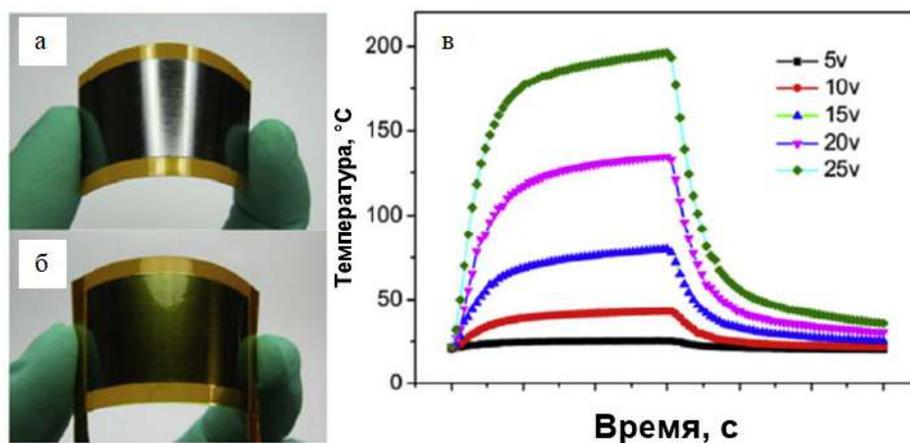


Рисунок 1.26 – Фотографии пленок ГНП-DY50 на поверхности пленки полиимида (а) и готового нагревателя (б); зависимость температуры нагрева от времени и приложенного напряжения (в) [136]

Несмотря на то, что степень графитации ГНП сравнительно велика и их применение требует использования различных способов модификации поверхности, в последнее время появляется все большее количество работ, посвященных их прикладным приложениям. В работе [137] частицы графита со средним размером 180 мкм интеркалировали с использованием смеси уксусной кислоты, концентрированной серной кислоты и перманганата калия. Полученный интеркалированный графит эксфолиировали на графитовые нанопластинки в растворе ПАВ при воздействии ультразвука. В итоге получали композицию полиуретан/ГНП, которую применяли для создания сенсоров деформации.

В работе [138] коммерческие ГНП (толщина 5–10 нм, 60 м²/г, xGnP™, XG Sciences, East Lansing, MI) в виде водной суспензии (0,1–0,5 масс.%), полученные с помощью лаурилсульфата натрия, использовали в качестве смазочно-охлаждающей жидкости при резании стали H13 (50 HRC). Наилучшими свойствами обладали составы со средним размером ГНП 15 мкм по сравнению с ГНП 1 мкм. Аналогичные результаты были достигнуты Alberts и соавторами [139], доказывающие перспективность ГНП в резании металлов за счет снижения усилия резания, удельной энергии и шероховатости. Одной из положительных сторон использования таких суспензии являются не только хорошие

фрикционные свойства графитовых нанопластинок, но и более высокая теплопроводность полученных суспензии (по сравнению с использованием суспензий природного или искусственного графита).

Графитовые нанопластины широко применяются для повышения механических характеристик материалов, поскольку их форма очень хорошо подходит для предотвращения распространения трещин в материалах. Аналогичные эффекты можно наблюдать в футеровочных составах на базе полиэфирных и винилэфирных смол, наполненных стеклянными пластинками или слюдяными пластинками, где в силу больших латеральных размеров пластинка встает на пути развития трещины и останавливает ее дальнейший ход в глубину материала. Так, в работе [140] энергия разрушения у образца асфальтовой композиции без ГНП составила 391,64 Дж/м², а с ГНП возросла до 496,98 Дж/м². В данных экспериментах использовалась схема залечивания трещин при помощи микроволнового излучения, когда асфальтовое связующее при облучении расплавлялось и частично заполняло трещину, тем самым останавливая ее ход, в то время как ГНП (коммерческий материал, XG Sciences, средний диаметр 25 мкм, средняя толщина 15 нм) выполняли роль упрочняющего агента. Аналогичные результаты были показаны в работе [141], где добавление ГНП повышало коррозионную стойкость эпоксидной композиции при ее нанесении в качестве покрытия на сталь.

В работе [142] авторы отметили отличительную особенность ГНП по сравнению с другими наполнителями – их способность менять морфологию при добавлении в какой-либо материал. Данные рентгеновской томографии эпоксидных композитов с добавлением ГНП (XG Science, удельная площадь поверхности 120–150 м²/г, толщина 6–8 нм, номинальный диаметр 25 мкм, плотность 2,2 г/см³) показали, что в матрице существенно меняется их морфология (рисунок 1.27). При концентрации 0,6 об.% в смеси находятся плоские, искривленные и многослойные ГНП (рисунок 1.27а, 1.27б, 1.27г, соответственно). При повышении концентрации до 0,9 об.% появляются

искривленные нанопластинки и их агломераты (рисунок 1.27в, 1.27д, соответственно).

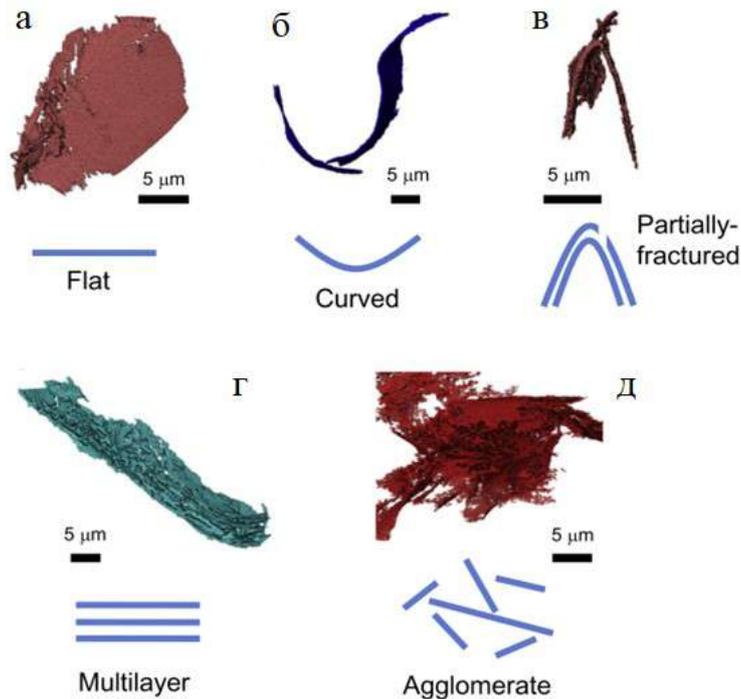


Рисунок 1.27 – Данные рентгеновской компьютерной томографии, показывающие таксономию индивидуальных хлопьев ГНП в 0,6 об.% (а, б, г) и 0,9 об.% (в, д) нанокompозите [142]

При этом авторы отмечают, что механические характеристики композитов (такие как модуль Юнга, например), полученные экспериментально, существенно отличаются от теоретически предсказанных (рисунок 1.28).

Поскольку ГНП часто получают из терморасширенного графита, то их удельная площадь поверхности может составлять достаточно высокую величину, что в свою очередь очень полезно для адсорбционных приложений. Так, в работе [143] графитовые нанопластинки (средний диаметр 15 мкм, средняя толщина менее 10 нм) использовались для поглощения фенола из воды. Для повышения сорбционных свойств ГНП обрабатывали в концентрированной азотной кислоте в течение 1 ч при 140°C. На рисунке 1.29а показана микрофотография данных ГНП. Интересно, что в соответствии с кривыми сорбции, поглощение фенола

значительно выше необработанными ГНП, чем окисленными, а равновесная адсорбционная емкость составила 213,85 мг/г и 119,2 мг/г, соответственно.

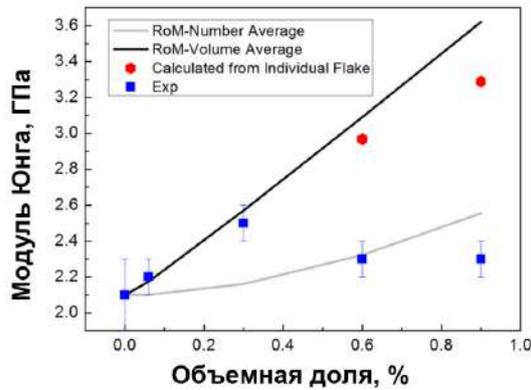
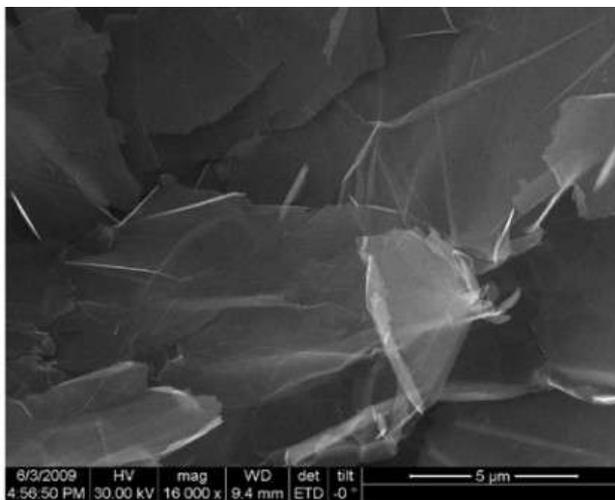
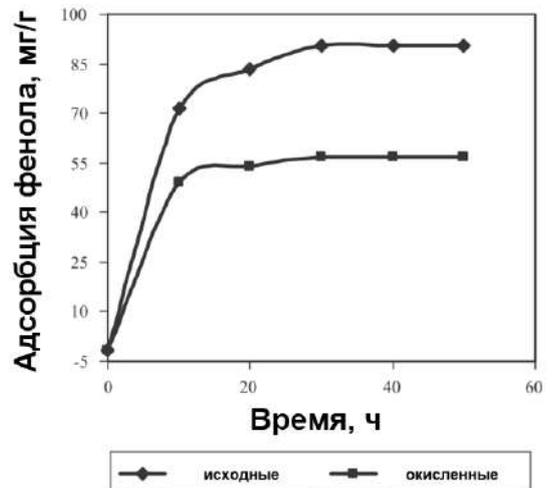


Рисунок 1.28 – Зависимость модуля Юнга от объемной доли ГНП в эпоксидных композитах (ROM-Number Average – среднечисленные значения, полученные по правилу смесей; ROM-Volume Average – среднеобъемные значения, полученные по правилу смесей; Calculated from Individual Flake – расчетные данные для индивидуальных хлопьев ГНП; Exp – экспериментальные данные) [142]



а)



б)

Рисунок 1.29 – РЭМ-микрфотография ГНП (а) и кривые адсорбции фенола из водных растворов (исходная концентрация фенола 125 мг/л) в зависимости от времени (б) [143]

Стоит отметить, что все вышеуказанные публикации главным образом основываются на результатах, полученных для одного образца ГНП, совершенно не принимая во внимание их различия, способ получения, пористость, дефектность и многие другие характеристики материала. Данный вопрос подлежит более глубокому изучению для получения новых типов ГНП и улучшения их характеристик в функциональных приложениях.

1.3 Нановолокнистые углеродные материалы и графитоподобные материалы для суперконденсаторов

Нановолокнистые углеродные материалы и графитоподобные материалы широко используются для создания ряда электрохимических устройств, таких как суперконденсаторы. Высокая удельная площадь поверхности, большое количество поверхностных функциональных групп, высокая проводимость позволяют эффективно применять эти материалы в качестве электродных.

В работе [144] авторы одними из первых предложили использовать многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) в суперконденсаторах в качестве электрода. Однако, емкость необработанных материалов была недостаточно высока. Обработка МУНТ в азотной кислоте позволила повысить удельную площадь поверхности образца с 250 м²/г до 430 м²/г. Наибольшая емкость, достигнутая авторами, составила 113 Ф/г (электролит 38% H₂SO₄). Образование поверхностных функциональных групп приводит к возникновению эффектов псевдоемкости. В то же время неуглеродные включения (чаще, наночастицы катализатора), которые также вносят вклад в псевдоемкость, чаще всего удаляются при функционализации (обработке кислотами) [145]. На рисунке 1.30 представлена зависимость удельной емкости суперконденсаторов на базе функционализированных ОУНТ (обработка HCl) в форме бумаги от плотности тока [146]. Как видно из рисунка, окислительная обработка на воздухе, в сочетании с обработкой HCl, повышает удельную емкость суперконденсаторов, но она все же остается низкой по сравнению, например, с углеродными волокнами. Авторы полагают, что обработка в соляной кислоте приводит к

образованию аморфного углерода на стенках нанотрубок, что препятствует получению повышенных электрохимических характеристик, но ухудшение поровых характеристик материала не было зафиксировано.

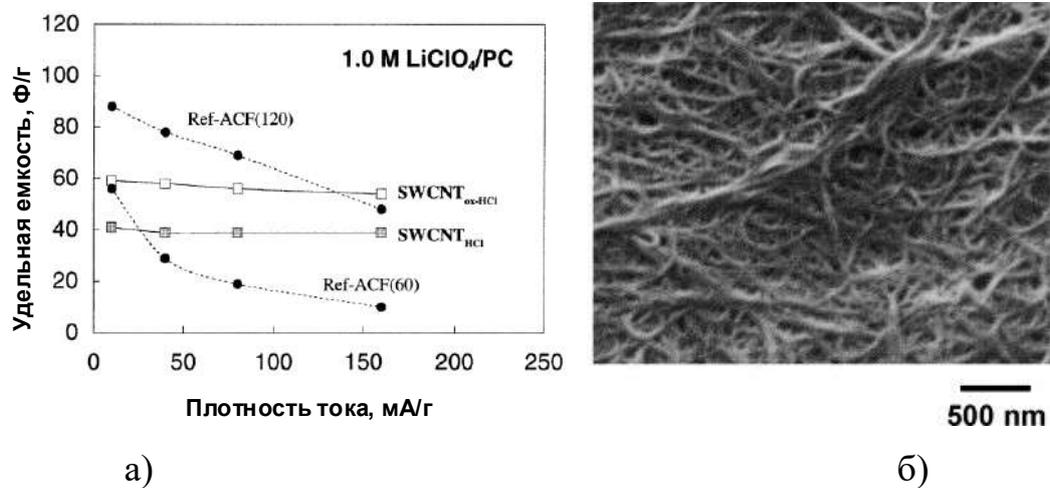


Рисунок 1.30 – Зависимость удельной емкости суперконденсаторов на базе функционализированных ОУНТ (обработка HCl) от плотности тока [146] (гальваностатический метод, 1M LiClO₄/PC) (а) и РЭМ-снимок ОУНТ SWNT_{ox-HCl} (б): SWNT_{HCl} – обработка ОУНТ в 6M HCl в течение 24 ч; SWNT_{ox-HCl} – ОУНТ, обработанные в 6M HCl (24 ч) дополнительно окисляли во влажном воздухе (225°C, 5 ч), диспергировали в 6M HCl и затем в CH₃OH; ACF – активированные углеродные волокна

Нельзя точно установить зависимость между содержанием кислорода, удельной площадью поверхности и удельной емкостью углеродных нанотрубок (таблица 1.3) [147].

Таблица 1.3 – Удельная площадь поверхности по БЭТ (S_{BET}), объем мезопор (V_{meso}), содержание кислорода (O) и удельная емкость МУНТ [147]

Характеристики	A700Co/Si	A900Co/Si	A600Co/NaY	P800/Al
S_{BET} , М ² /Г	435	381	269	643
V_{meso} , М ² /Г	411	396	128	311
O, масс.%	10,8	4,6	0,8	<0,3
C, Ф/Г	80	62	4	36

Вероятнее всего, существует значительная многофакторная зависимость, которая так и не была окончательно установлена.

Если принять во внимание качественный состав функциональных групп, находящихся на поверхности углеродных нанотрубок, то можно выделить следующее: введение карбоксильных групп увеличивает емкость в водных электролитах за счет повышения гидрофильности МУНТ. В то же время, введение алкильных групп приводит к снижению удельной емкости [148].

Термическая обработка УНТ должна приводить к повышению степени графитации и удалению аморфного углерода с поверхности УНТ. В случае УНВ, где при синтезе не образуется такого большого количества аморфного углерода, повышение степени графитации, упорядочение графитовых пакетов будет иметь место [28]. Снижение удельной поверхности, удаление функциональных групп приводит к снижению электрохимических характеристик суперконденсаторов. Так, в работе [149] удельная емкость необработанных ОУНТ составила 40 Ф/г, в то время как после обработки при 1650°C она закономерно снизилась до 18 Ф/г.

Допирование УНТ азотом также позволяет значительно улучшать электрохимические характеристики суперконденсаторов. В работе [150] была проведена оценка влияния состава катализатора для синтеза азот-допированных МУНТ на поровые характеристики и удельную емкость (таблица 1.4). Наиболее высокими характеристиками обладали материалы, полученные на Ni-Mo/MgO катализаторе, которые отличались наибольшим содержанием кислорода и азота. Толщина стенок таких нанотрубок была наименьшей, что в совокупности с пиридиновым азотом в стенках могло обеспечивать диффузию ионов электролита.

Более пористые азот-допированные темплатные материалы были получены в работе [151]. Гидротермальная активация таких материалов (200°C, 30 ч; в H₂O или NH₃) приводила к существенному росту удельной площади поверхности и изменению качественного состава функциональных групп.

Таблица 1.4 – Содержание N и O, удельная площадь поверхности, удельная емкость N-МУНТ, синтезированных с использованием различных катализаторов [150]

Катализатор	Содержание азота, ат.%	Содержание кислорода, ат.%	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Удельная емкость, Ф/г	
				При 2 мВ/с	При 1000 мВ/с
Ni-Mo/MgO	2,7±0,3	5,6±0,6	204±12	61	16,3
Co-Mo/MgO	2,0±0,2	4,6±0,5	264±16	44	11,5
Fe-Mo/MgO	1,5±0,2	4,5±0,4	164±10	30	18,6

Отдельного внимания заслуживает применение графитоподобных и графеноподобных материалов в суперконденсаторах. Предполагается, что такие материалы позволяют достичь лучших электрохимических характеристик по сравнению с УНТ и УНВ. Поскольку электрическая проводимость оксидов графита и оксидов графена сравнительно мала, то широко распространено использование восстановленных форм данных материалов в качестве электродных. Снижение содержания функциональных групп в материале благотворно влияет на проводимость материалов, которая существенно растет и в некоторых случаях восстановления (термическое восстановление [104,152]) полученный продукт является более пористым по сравнению с исходным прекурсором [153–155]. В то же время, вклад псевдоемкости от содержания функциональных групп снижается при термическом восстановлении материалов.

В работе [156] использовали различные виды материалов в качестве электродов для суперконденсаторов (электролит H₂SO₄): термически восстановленный оксид графита (получен восстановлением при 1050°C), графен (получен нагреванием наноалмаза до 1650°C в He), МУНТ (получен разложением камфоры на Ni наночастицах при 770°C) (рисунок 1.31). Удельная поверхность материалов составила 925, 520 и 46 м²/г, соответственно. Графен показал

среднюю емкость на уровне 35 Ф/г, в то время как термически восстановленный оксид графита – 117 Ф/г, что связано с его более высокой удельной поверхностью. Самая низкая емкость была достигнута образцом МУНТ, показывающим самую низкую удельную площадь поверхности и самый высокий размер кристаллитов. Авторы отмечают, что графены и графеноподобные материалы значительно лучше, по сравнению с ОУНТ и МУНТ для суперконденсаторов. Они приписывают доминирующую роль текстурным характеристикам углеродных материалов в формировании характеристик суперконденсаторов, оставляя без внимания химию поверхности материалов, которая безусловно оказывает значительное влияние.

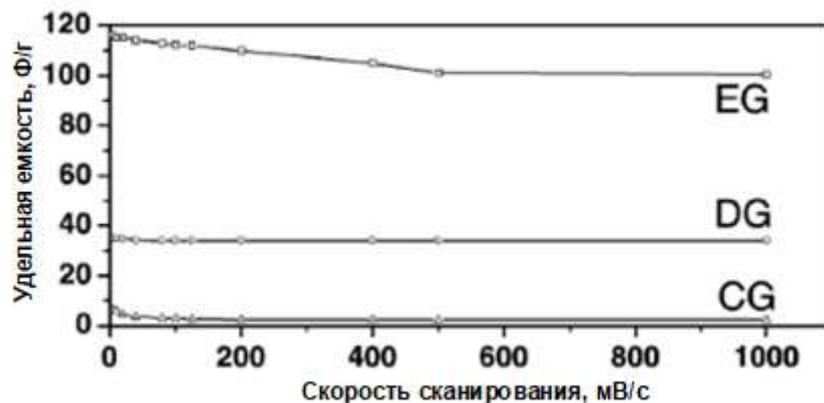


Рисунок 1.31 – Зависимость удельной емкости суперконденсаторов (H_2SO_4 электролит, двухэлектродная схема) от скорости сканирования [156]:

EG – термически восстановленный ОУНТ; DG – графен, полученный из наноалмазов; CG – МУНТ, полученные разложением камфоры

В работе [157] авторы предложили использовать новый материал, химически модифицированный графен (удельная площадь поверхности $705 \text{ м}^2/\text{г}$), полученный из одноатомных слоев углерода (рисунок 1.32), который показал удельную емкость на уровне 135 и 99 Ф/г в водном (5,5М КОН) и органическом (1М тетраэтиламмоний тетрафторборат в ацетонитриле/пропилен карбонате) электролитах. Исследуемый материал, полученный восстановлением оксида графита (метод Хаммерса) гидразина моногидратом, обладал высокой

проводимостью и развитой поверхностью с незначительным вкладом функциональных групп в псевдоемкость.

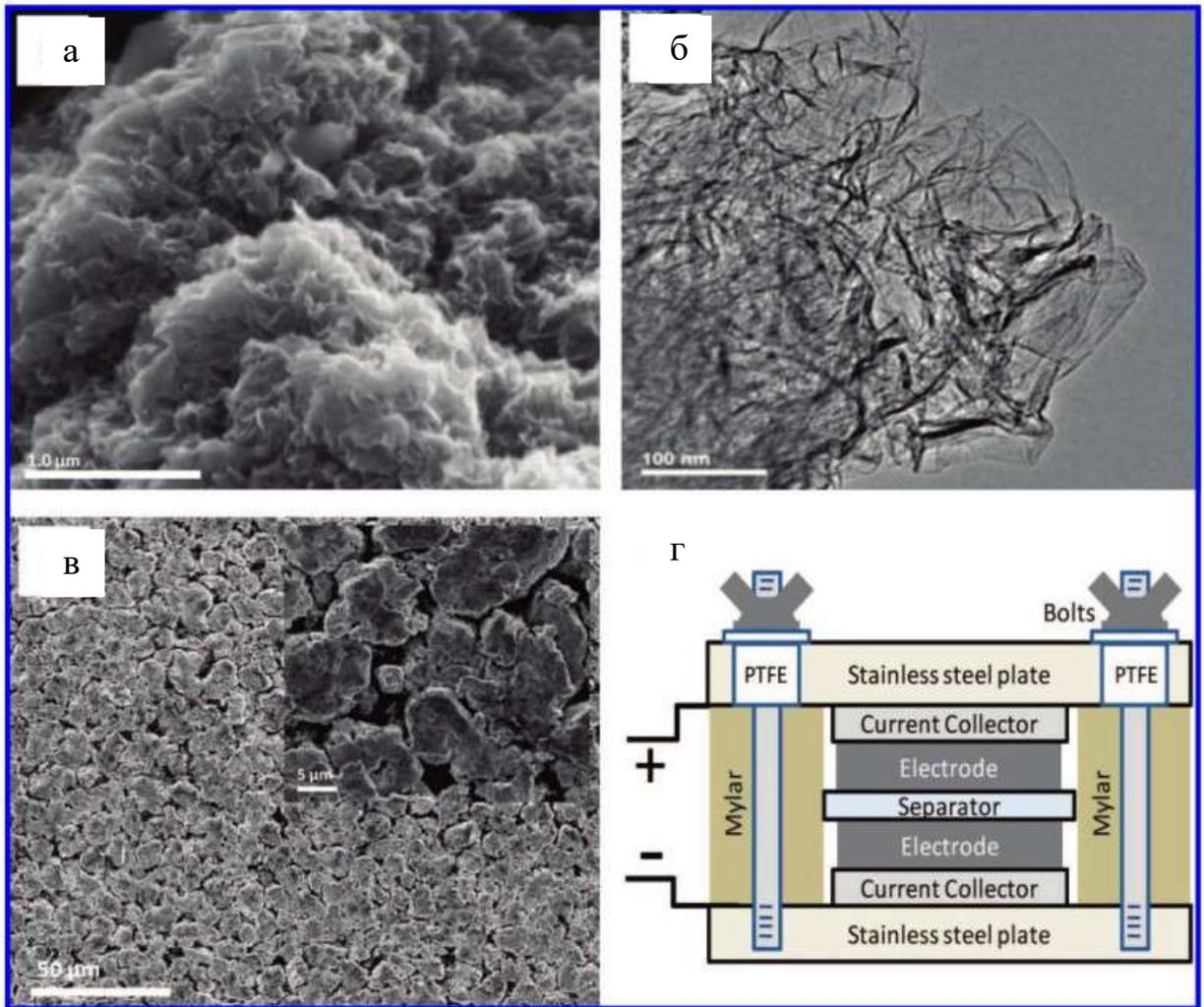


Рисунок 1.32 – РЭМ-снимок поверхности частиц химически модифицированного графена (а), ПЭМ-снимок индивидуальных графеновых слоев (б), РЭМ-снимок поверхности электрода на базе химически модифицированного графена (в) и схема ячейки суперконденсатора (г) [157]

В работе [158] Wang и коллеги предложили использовать 2D графеновый материал в качестве электродного, который был получен из слоев оксида графена восстановленных гидразином в газовой фазе. Восстановление было достаточно полным, поскольку $C:O=7,3$ (ат.). Однако в работе не стоял вопрос об оптимальности этого отношения, хотя упоминалось, что наличие функциональных групп повышает смачиваемость углеродных слоев электролитом

[159]. В водном электролите максимальная емкость достигала 205 Ф/г при 1,0 В, что существенно выше по сравнению с суперконденсаторами на базе УНТ [149].

Если рассматривать термическое восстановление, как один из наиболее часто используемых способов получения пористого восстановленного оксида графита или оксида графена, то температура восстановления играет важнейшую роль в формировании текстурных характеристик материала и влияет на удельную емкость суперконденсаторов. Так, в работе [160] авторы предложили использовать низкотемпературное восстановление оксида графита в вакууме ($P < 1$ Па), которое показало удельную емкость 260 Ф/г, что было выше по сравнению с оксидом графита, восстановленным термоударом (120 Ф/г) (рисунок 1.33а). При этом удельная поверхность образцов составила 368 м²/г и 360 м²/г, соответственно, что указывает на существенный вклад функциональных групп, оставшихся после восстановления и, закономерно, на вклад проводимости образца. На рисунке 1.33б показаны C1s и O1s фотоэлектронные спектры образцов, которые восстановлены различным способом, что существенно отражается на количественном составе функциональных групп. Отношения C:O составили 10:1 и 11:1 для этих образцов, соответственно.

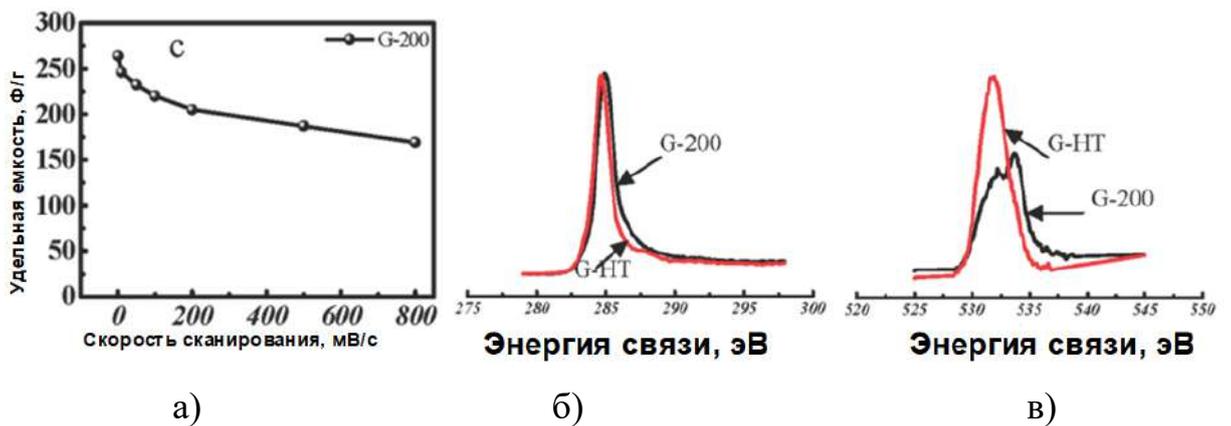


Рисунок 1.33 – Зависимость удельной емкости от скорости сканирования (а), C1s (б) и O1s (в) РФЭ спектры образцов:

G-200 – оксид графита, восстановленный в вакууме (50°С/мин, <1 Па, 200°С, 5 ч); G-НТ – оксид графита, восстановленный термоударом при атмосферном давлении (1000°С)

Стоит отметить, что полное восстановление ОГ для суперконденсаторов является нежелательным эффектом, поскольку для работы в водных электролитах требуется значительная смачиваемость водой и данный эффект исчезает при высоких соотношениях С:О. Именно поэтому использование частично восстановленных образцов более выгодно для применения в суперконденсаторах [161].

Интересно, что в вышеуказанных работах по использованию восстановленного оксида графита и оксида графена роль дефектности данных материалов в формировании характеристик суперконденсаторов практически не исследована.

Нельзя не упомянуть использование гибридных материалов на базе различных типов углеродных наноматериалов для суперконденсаторов. Не смотря на сравнительно хорошие перспективы использования гибридов для ряда функциональных приложений, с экономической точки зрения это не совсем выгодно, поскольку технология их получения значительно сложнее, чем индивидуальных компонентов. В работе [162] был получен гибридный материал оксид графена/углеродные нанотрубки для повышения характеристик суперконденсаторов. Электродный материал был получен смешением УНТ, функционализированных в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ (2–6 нм, чистота 95%, удельная площадь поверхности более $400 \text{ м}^2/\text{г}$) с оксидом графита в пропорции 1:9 масс. в водной среде с обработкой ультразвуком и восстановлением гидразином (24 ч, комнатная температура). Например, для гибридного материала емкость составила 266 Ф/г при плотности тока 0,1 А/г, в то время как для нанослоев терморасширенного графита она была равной 185 Ф/г (рисунок 1.34а). При повышении плотности тока до 2 А/г емкость также сохранялась на более высоком уровне у гибрида. При этом было отмечено, что УНТ создают дополнительные контакты между фрагментами оксида графита, тем самым увеличивая электрическую проводимость материала (рисунок 1.34б).

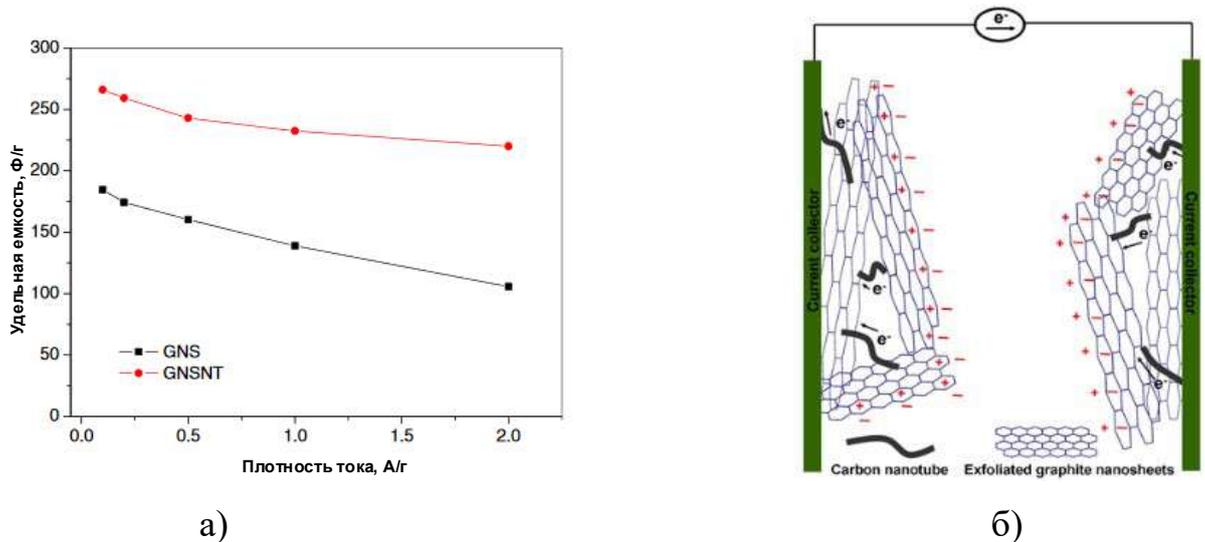


Рисунок 1.34 – Зависимость удельной емкости от плотности тока гибридного материала восстановленный оксид графена/УНТ (а) и схема формирования проводящей сети гибридного материала (б) [162]:

GNS – восстановленный оксид графена;

GNSNT – гибрид восстановленный оксид графена/УНТ

Широко распространены работы по исследованию гибридов на базе азот-допированных УНТ [163], поскольку допирование существенно меняет свойства поверхности и способствует изменению диффузионных характеристик системы: N-УНТ/углеродные волокна [164], сферические частицы из N-УНТ [165], N-УНТ/N-графен [166]. Зачастую, во многих электрохимических, каталитических и других приложениях азот-допированные УНТ могут заменяться на аналогичные азот-допированные графены, пористый азот-допированный активированный углерод и другие [167,168].

Публикации, посвященные суперконденсаторам на базе графитовых нанопластинок (ГНП) (или графеновых нанопластинок, как их называют в последнее время в литературе) (рисунок 1.35), получаемых ультразвуковой обработкой [169,170] восстановленного оксида графена (или восстановленного оксида графита), представлены достаточно слабо.

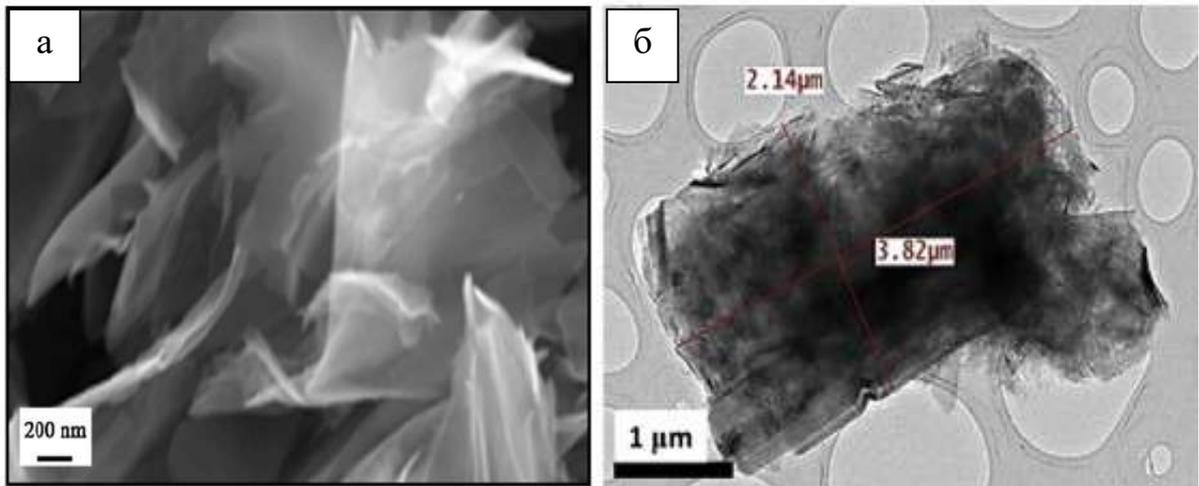


Рисунок 1.35 – РЭМ-снимки графитовых нанопластинок [171] и графеновых нанопластинок [172]

В большинстве своем этот материал самостоятельно не применяется в суперконденсаторах, а используется как пористая проводящая основа для нанесения оксидов металлов или любых других соединений, способных повышать емкость [173,174]. В некоторых работах отмечают, что несмотря на сравнительно высокую удельную площадь поверхности, доступная активная поверхность материала сравнительно невысока и поэтому требуется разработка способов ее повышения [175].

В [172] суспензию MnO_2 и графеновых нанопластинок (80 масс.% MnO_2 , 20 масс.% нанопластинок) электрофоретически наносили на графитовую бумагу, которая играла роль коллектора тока. Авторы отмечают низкую удельную емкость ГНП (35 Ф/г), которая в сочетании с MnO_2 (222 Ф/г) показала высокую емкость при нанесении на графитовую бумагу 422 Ф/г. Аналогичные результаты были получены в работе [176] Argüello и коллегами, которые установили, что удельная емкость MnO_2 (41,3 Ф/г) может быть существенно повышена (до 224 Ф/г по трехэлектродной схеме, 158 Ф/г по двухэлектродной схеме) при добавлении графеновых нанопластинок (нанесение методом электрофоретического осаждения).

В работе [177] был получен гибкий гибридный суперконденсатор на базе ГНП. Смешение двух материалов с разной пористостью: ацетиленовой сажи (160–

220 м²/г) и ГНП (1100–1200 м²/г) позволило получить композитную пленку с использованием растворителя и последующего его выпаривания (удельная площадь поверхности составила 230 м²/г). В работе [171] графитовые нанопластины и нанотрубки V₂O₅ использовали для получения композитных электродов суперконденсаторов. В водном растворе электролита емкость составила 35 Ф/г, в органическом электролите – 226 Ф/г (10 мВ/с, трехэлектродная схема). Композиция была получена ультразвуковым диспергированием смеси двух порошков в этиленгликоле.

В некоторых работах для получения графеновых нанопластинок не используют ультразвук. Так, в работе [178] для получения материала высокой пористости (584,9 м²/г) использовали шаровое измельчение порошка графита (500 об/мин, 48 ч). Такие методы относят к «eco-friendly» методам синтеза графитовых и графеновых нанопластинок, и многие отмечают их перспективность [179].

В работе [180] графеновые нанопластины использовали для суспензионной пропитки углеволокна (мат), которое применяли, как электрод в суперконденсаторах с полимерным электролитом (эпоксидный полимер) и сепаратором из фильтровальной бумаги. Углеродное волокно (неактивированное) обладает малой удельной площадью поверхности, что является отрицательным фактором для суперконденсаторов, но в то же время обладает хорошими механическими свойствами и электропроводностью. Повысить характеристики углеволокна было возможно за счет введения нанопластинок. Было показано, что с ростом концентрации нанопластинок в системе углеволокно/графеновые нанопластины удельная емкость возрастает и проходит через максимум (118,7 мФ/см³) при 10 масс.%. Дальнейшее повышение концентрации приводило к ухудшению электрохимических характеристик. Последний эффект авторы объясняют агломерацией нанопластинок при повышении их содержания в системе.

1.4 Нановолокнистые углеродные материалы и графитоподобные материалы для газовых сенсоров

Достаточно давно известно, что углеродные материалы, которые классически используются в промышленности, обладают повышенной сорбционной способностью. Этот факт привел к тому, что родственные им углеродные наноматериалы начали применяться в технологиях защиты окружающей среды и мониторинга загрязнения воздуха. В данном разделе, главным образом, обратим внимание на газовые сенсоры аммиака.

Новое поколение газовых сенсоров разрабатывается для контроля содержания токсичных газов в окружающей среде, контроля промышленных выбросов, а также создания бытовых хеморезистивных газовых сенсоров. К основным газам, на которые могут быть ориентированы данные устройства, относятся NH_3 [181–188], NO_2 [189,190], CH_4 [191,192], H_2 [193], H_2S [194–197], CO_2 [198] и другие. Наиболее перспективной областью является создание газовых датчиков обнаружения аммиака. Аммиак – газ, который признан одним из наиболее опасных для человека и окружающей среды. Пары аммиака сильно раздражают слизистые оболочки глаз и органов дыхания, а также кожные покровы и могут приводить к необратимым последствиям. Именно поэтому контроль состояния окружающей среды с помощью таких датчиков позволяет идентифицировать утечки и локализовать опасные воздействия данного газа.

Если рассматривать сенсоры на базе углеродных материалов, то выделяют два основных типа: хеморезистивные сенсоры (chemiresistors) и сенсоры, основанные на эффекте полевой эмиссии (FET sensors) (рисунок 1.36). Помимо этого есть еще емкостные сенсоры (chemi-capacitive) [199], сенсоры на поверхностных акустических волнах (surface acoustic wave) [200], оптические (optic fiber) [201], и сенсоры на базе кварцевых микровесов (quartz crystal microbalance) [202]. В последнее время все большее внимание посвящено хеморезистивным сенсорам, как более функциональным и простым.

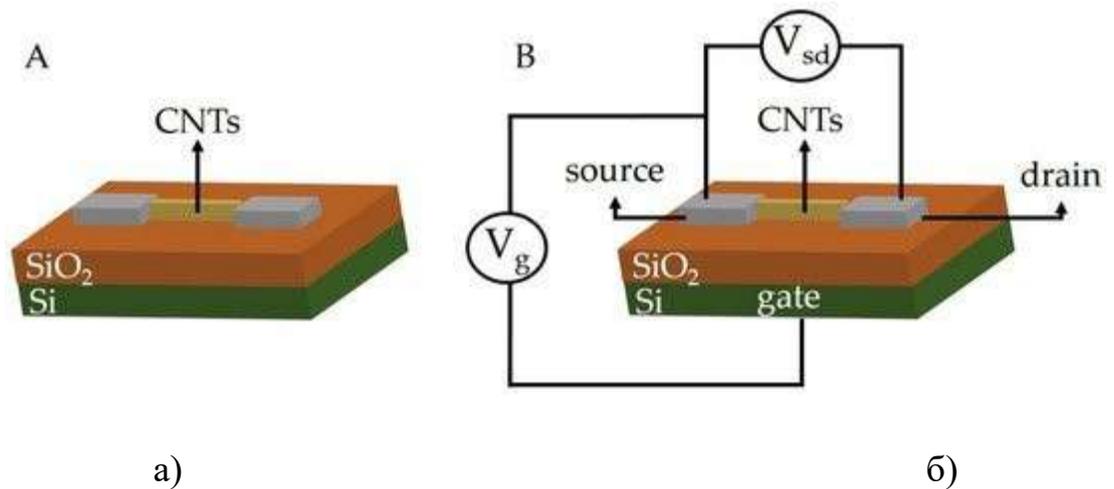


Рисунок 1.36 – Схема хеморезистивных (а) газовых сенсоров и газовых сенсоров на эффекте полевой эмиссии (б) на базе УНТ [203]

Говоря о сенсорах, здесь имеются ввиду хеморезистивные газовые сенсоры, в которых на диэлектрическую подложку нанесен активный материал, и его электрическое сопротивление меняется при контакте с газом (рисунок 1.37) [204]. Если носителями заряда в углеродных наноматериалах являются дырки и этот материал контактирует с электрон-донорным соединением (NH_3 , H_2S , H_2), то концентрация носителей заряда снижается, а его электрическое сопротивление растет. Если носителем являются электроны, то проводимость активного материала наоборот возрастает.

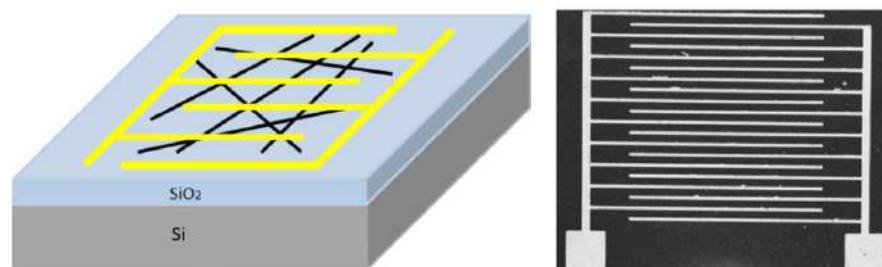


Рисунок 1.37 – Схема хеморезистивного сенсора на базе ОУНТ со встречными электродами [204]

Если рассматривать сорбцию аммиака, то существуют два основных механизма, за счет которых электрическое сопротивление активного материала сенсора меняется. К ним относятся хеморсорбция и физическая сорбция. Как

правило, у функционализированных углеродных материалов доминирует хемосорбция, в то время как физическая сорбция газов в порах характерна для необработанных пористых углеродных материалов [205]. Если говорить о хемосорбции, то она также может иметь место и в необработанных образцах. Например, в кислой среде (это характерно для оксидов графита) образуются ионы NH_4^+ , то есть $\text{H}^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+$ (рисунок 1.38).

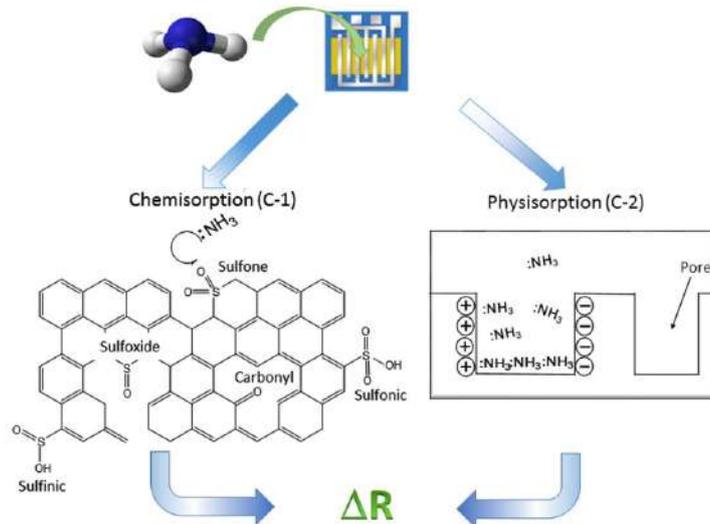


Рисунок 1.38 – Основные механизмы изменения сопротивления в газовых сенсорах на базе функционализированных нанопористых углеродных материалов [205]

Во влажной среде вода на поверхности материала приводит к поглощению аммиака, что закономерно приводит к повышению отклика сенсоров [206]. Контроль влажности при тестировании сенсоров очень важен, поскольку существует определенная зависимость отклика от влажности (рисунок 1.39) [207,208].

В настоящее время, газовые сенсоры изготавливаются на основе полупроводников и отличаются достаточно низким откликом по отношению к газам. Также их недостатком является условие эксплуатации при температурах выше $200\text{--}250^\circ\text{C}$, что является весьма неэффективным [209].

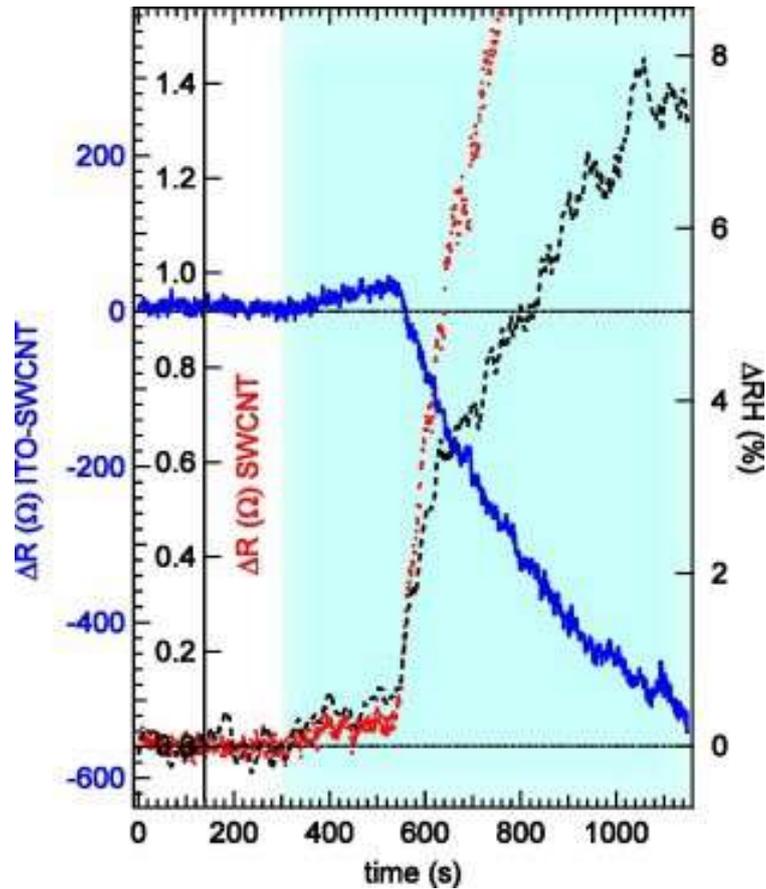


Рисунок 1.39 – Изменение сопротивления (ΔR , Ом) при воздействии относительной влажности воздуха (ΔRH) на образец ИТО-ОУНТ (синяя сплошная линия) и ОУНТ (красные точки). На оси Y справа показано изменение относительной влажности воздуха RH относительно начального ($37,2 \pm 2\%$).

Температура при измерении $23,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$ [207]

Если рассматривать диапазон работы сенсоров на базе УНТ, то полагают, что они стабильны в диапазоне $25\text{--}250^\circ\text{C}$ [211]. Считается, что газовые сенсоры на базе УНТ обладают значительно более высоким быстродействием по сравнению с полупроводниковыми [210]. В одной из ранних работ по детектированию NO_2 на УНТ, авторы отмечают влияние температуры на сопротивление сенсоров. Например, считается, что электрическое сопротивление должно находиться в диапазоне $0,1\text{--}2$ кОм, поскольку интеграция таких структур в электрические схемы происходит значительно легче и удешевляет сенсор по сравнению с полупроводниковыми металлоксидными материалами с сопротивлением 500 кОм- 50 МОм. В то же время данные о свойствах и

стабильности таких материалов в сенсорах при более низких температурах отсутствуют.

Углеродные наноматериалы могут быть легко использованы при разработке датчиков, однако, чтобы повысить их чувствительность и снизить температуру их работы, используют различные способы обработки: ковалентную и нековалентную функционализацию проводящими полимерами [188,212,213], декорирование наночастицами благородных металлов [214] и другие. Использование такой обработки повышает стоимость сенсора в несколько раз и снижает вероятность внедрения таких разработок. Кроме того, существуют и некоторые другие проблемы. Например, использование полимерной модификации снижает устойчивость сенсора к многократному нагреванию/охлаждению и постепенно снижает его срок службы в результате деградации полимера.

В работе [214] авторы достигли отклика 2,8% при использовании необработанных многостенных углеродных нанотрубок по отношению к 1% аммиака в газовой смеси. Аналогичный отклик получили авторы работы [188], которые создали гибкий сенсор на основе системы целлюлоза/одностенные углеродные нанотрубки. Согласно публикациям предел чувствительности сенсоров на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) составляет порядка 3%, что несомненно является низкой величиной [215]. Предел чувствительности промышленных аммиачных сенсоров – 100 ppm, по научным данным – 20 ppm [216], поэтому потенциал для создания новых чувствительных материалов и снижения порога детекции, несомненно есть, поскольку синтез углеродных наноматериалов позволяет регулировать их характеристики в очень широких пределах.

Как было сказано выше, нанесение наночастиц различных материалов приводит к повышению отклика газовых сенсоров, но у них имеются и недостатки. Так, в работе [217] наносили нанокирпичи WO_3 (гидротермальный метод) на МУНТ (рисунок 1.40а). Сенсорный материал получали диспергированием WO_3 в ДМФА (1:1 по об.) и диспергированием МУНТ в ДМФА (0,1 г в 5 мл ДМФА). После смешения двух суспензий их наносили на Pt

электроды/ SiO_2/Si подложку методом drop-coating. Несмотря на повышение сенсорных характеристик, отклик очень сильно зависел от рабочей температуры (рисунок 1.40б).

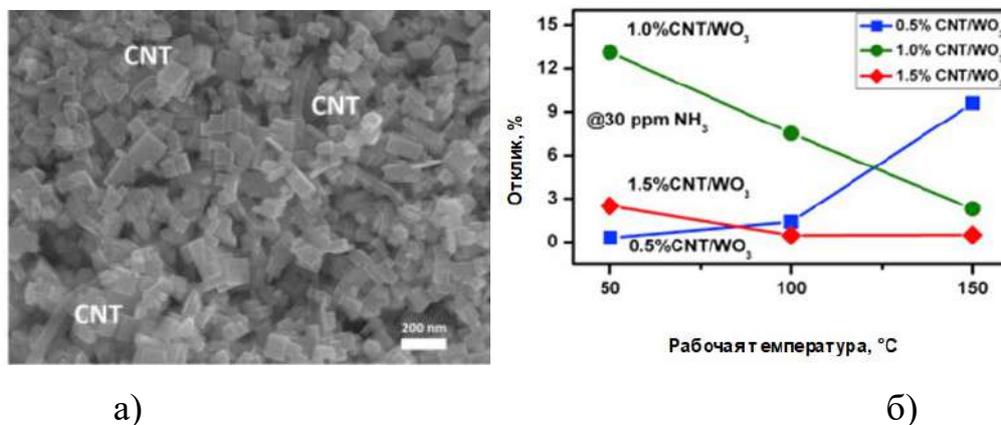


Рисунок 1.40 – РЭМ-микрофотографии композиции МУНТ/1.0% WO_3 (а) и зависимость отклика от рабочей температуры сенсоров (б) [217]

В работе [218] авторы создали гибридный материал МУНТ/ TiO_2 . Пленки диоксида титана осаждали методом ALD на МУНТ (рисунок 1.41).

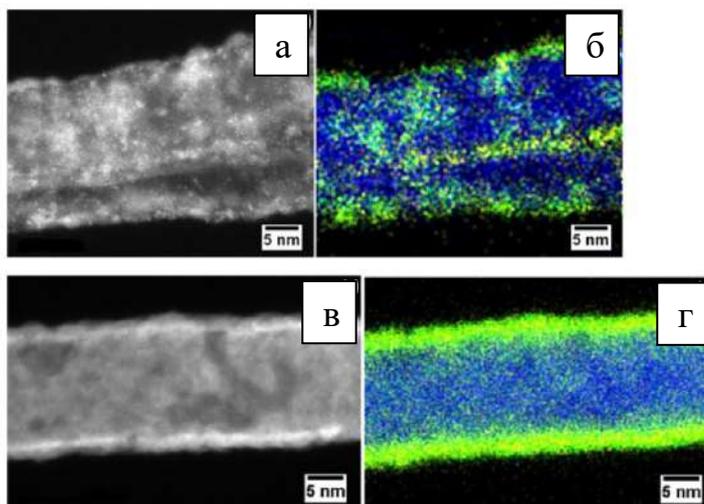


Рисунок 1.41 – Данные сканирующей туннельной электронной микроскопии в сопряжении с построением карты элементов по данным ЭДС: а, б – МУНТ, покрытые TiO_2 (толщина 5 нм); в, г – МУНТ, покрытые пленкой плазменного полимера и 5 нм пленкой TiO_2 (зеленый – титан; синий – углерод; желтый – кислород) [218]

Также для повышения сенсорных характеристик использовали покрытие МУНТ плазменным полимером, который образуется при полимеризации смеси $C_2H_4+CO_2$ при 10 Па (RF плазма). Авторы отмечают, что использование покрытия плазменным полимером помогает подготовить сравнительно инертную поверхность МУНТ к осаждению диоксида титана (рисунок 1.42). В этом случае его пленка становится более равномерной.

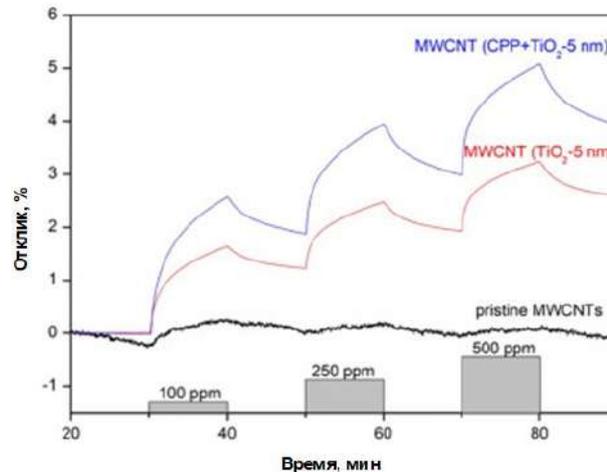


Рисунок 1.42 – Сенсорный отклик МУНТ (pristine MWCNTs) и гибридов МУНТ/ TiO_2 (MWCNT(TiO_2 -5 nm)), МУНТ/плазменный полимер/ TiO_2 (MWCNT (CPP+ TiO_2 -5 nm) по отношению к аммиаку [218]

Помимо углеродных нанотрубок, оксид графита (ОГ) и оксид графена очень перспективны для создания газовых сенсоров. Несмотря на активные исследования данных материалов, работы, посвященные использованию оксида графита в газовых сенсорах, являются относительно редкими. Прекрасные адсорбционные свойства ОГ по отношению к аммиаку в водных растворах позволяют предсказать его успешное применение в сенсорной технике для детекции промышленных газов [206,219]. Большинство статей об использовании родственных графену материалов в сенсорной технике посвящено графену, восстановленному и невосстановленному оксиду графена [155,202,220], поскольку зачастую их удельная площадь поверхности существенно выше по сравнению с оксидом графена. В результате восстановления оксида графена (или оксида графита) проводимость материала существенно растет. Стоит отметить,

что публикации, посвященные газовым сенсорам на базе оксида графена или оксида графита недостаточно распространены в силу того, что последние обладают сравнительно высоким электрическим сопротивлением, и это определяет направление исследований авторов, связанное с частично или полностью восстановленными модификациями вышеуказанных материалов [107]. Часто для нанесения активного материала на различные подложки применяют методы с использованием суспензий (drop casting, spin coating, inkjet printing) поэтому для них важно использование материалов с некоторым остатком функциональных групп на поверхности, которые существенно улучшают смачивание материалов органическими растворителями [221].

Zhang и коллеги [222] создали сенсоры на базе SnO_2 и наночеток CuO (рисунок 1.43), которые наносили на графен и наибольший отклик по отношению к 300 ppm NH_3 составил 4,9%. Наночетки CuO получали гидротермальной обработкой (16 ч, 180°C) растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и Na_2CO_3 . Полученные суспензии CuO и восстановленного оксида графена использовали для получения гибридного активного материала методом самосборки в электростатическом поле.

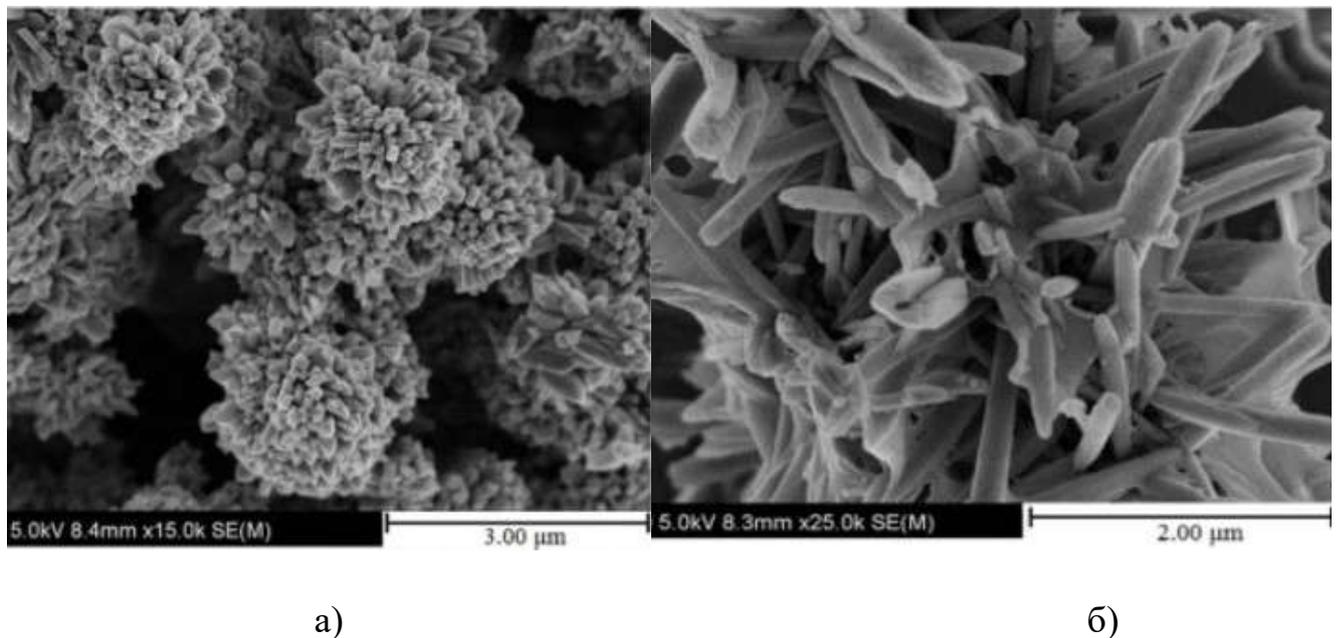


Рисунок 1.43 – РЭМ снимки CuO и гибрида CuO /восстановленный оксид графена [222]

В [223] авторы получили гибридный активный материал полианилин/оксид графита/полианилин/ZnO для определения концентрации аммиака на верхнем пределе влажности 65%. В [224] авторы получили гибридный материал на базе Си-бензолтрикарбосильного металлического каркаса на графене с откликом 3,7% по отношению к 500 ppm NH₃. Katkov и коллеги [225] разработали сенсор для определения аммиака, который показал отклик 10% по отношению к 10000 ppm NH₃.

Стоит отметить, что изначально необработанный оксид графита или оксид графена показывают сравнительно низкий отклик по отношению к ряду газов, поэтому для повышения сенсорных характеристик используют функционализацию. Так, в работе [226] был создан сенсор аммиака на базе оксида графена, функционализированный 2-аминопиридином, который наносили на Si/SiO₂ подложку методом drop casting. Авторы предполагали, что функционализация происходит за счет реакции карбоксильных и лактонных групп оксида графена с –NH₂ группами 2-аминопиридина (рисунок 1.44а).

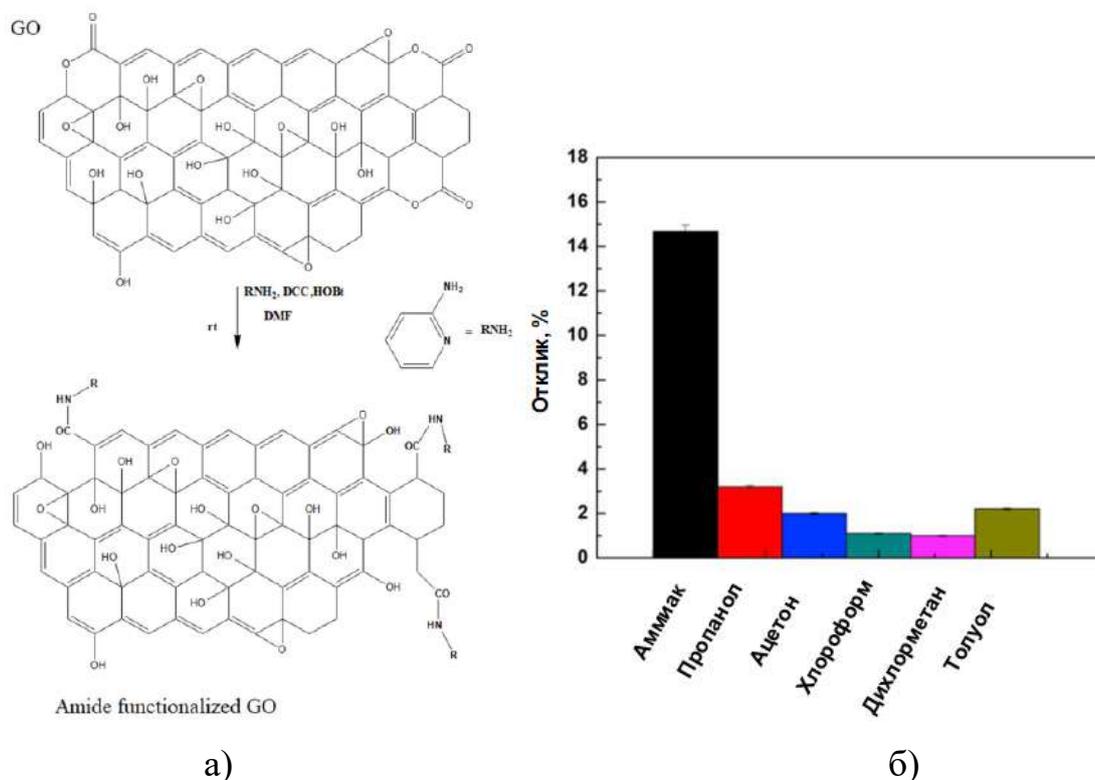


Рисунок 1.44 – Схема функционализации (а) и кривая отклика по отношению к аммиаку (200 ppm) и другим соединениям (б) [226]

Обработку проводили в два этапа: сначала суспензию ОГ в ДМФА (300 мг в 30 мл) диспергировали в ультразвуковом поле в течение 1 ч и затем добавляли 300 мг NaOH при перемешивании и выдерживали 1 ч. Роль последней обработки заключалась в открытии карбоксильных и лактонных групп на поверхности оксида графена. Затем в полученную систему (второй этап) добавляли 2-аминопиридин, гидроксibenзотриазол и дициклогексилкарбодиимид и оставляли на 24 ч при 30°C. Сенсор показал высокую селективность по отношению к аммиаку (рисунок 1.44б).

Значительное влияние на отклик газовых сенсоров оказывает относительная влажность воздуха [227]. Предполагается, что в сухом воздухе отклик сенсоров будет несколько ниже. С повышением относительной влажности воздуха отклик будет постепенно расти. Сами молекулы воды, являясь донором электронов способны увеличивать концентрацию носителей заряда углеродных материалов [228,229]. При увеличении относительной влажности воздуха выше 50–55% скорость роста отклика значительно снижается, что связано с заполнением пор водой и растворением аммиака в водяной пленке на поверхности углеродного материала и внутри пор. Стоит отметить, что влияние относительной влажности воздуха необходимо рассматривать применительно к типу конкретных активных материалов сенсоров и определяемых газов. Например, для сенсора CdS/аэрографит, работающего при комнатной температуре, при воздействии ряда спиртов (метанол, этанол, 2-пропанол, н-бутанол) отклик с повышением влажности не растет, а наоборот падает [230]. Этот эффект авторы объясняют гидроксильным отравлением слоя CdS при росте концентрации водяного пара.

Заключение к главе 1

Несмотря на значительное количество работ, посвященных углеродным наноматериалам и их функциональным приложениям, отсутствует четкая взаимосвязь между их синтезом, свойствами и характеристиками в конкретных применениях. В большинстве работ авторы останавливаются только на синтезе

или модификации углеродных нановолокон, углеродных нанотрубок, оксидов графита, оксидов графена и родственных материалов [87,99,229,231–233], не рассматривая механизмов и закономерностей влияния каждого из этих процессов на выходные характеристики материалов. Современные исследования в этой области носят обрывочный характер и в силу перспективности научного направления зачастую имеют фундаментальную направленность, забывая о таких важных аспектах технологии углеродных материалов, как повышение выхода продукта, снижение затрат энергии, применение более мягких условий синтеза, повышение характеристик готовых изделий и других.

Недостаточно полно исследованы закономерности изменения таких важных характеристик нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов, как дефектность, степень графитации, элементный состав, содержание функциональных групп, которые должны быть заранее установлены на стадии их модификации, и их роль в формировании электрохимических характеристик суперконденсаторов, отклика газовых сенсоров, электрофизических свойств полимерных композитов должна быть установлена.

Таким образом, особенно актуальной задачей является исследование физико-химических закономерностей, научных основ синтеза и модификации нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов функционального назначения. Значительный интерес представляют закономерности формирования характеристик углеродных материалов различной природы уже на стадии синтеза с целью их наиболее эффективного промышленного применения и снижения числа технологических операций при масштабировании производства.

Глава 2. Методика экспериментов

В данной главе приведено описание основных типов углеродных материалов, исследуемых в работе. Такие материалы можно разделить на два основных типа: нановолокнистые углеродные материалы, к которым относятся УНВ и УНТ, и графитоподобные материалы, к которым можно отнести оксид графена (оксид графита), восстановленный оксид графена (восстановленный оксид графита), терморасширенный графит, графитовые нанопластины. Помимо методик синтеза и модификации данных материалов в главе представлено описание методов применения углеродных материалов в различных областях (эпоксидные композиты, суперконденсаторы, газовые сенсоры) и методики основных испытаний этих объектов.

2.1 Нановолокнистые углеродные материалы: описание методов синтеза и модификации

Для исследования использовались НУМ со структурой «колода карт», «вложенных конусов», МУНТ или «цепеобразные» УНВ. Основные характеристики и параметры синтеза НУМ показаны в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Маркировка образцов НУМ

Обозначение	Катализатор	Способ синтеза	Способ синтеза (или происхождение)
НВУ-1	90% Ni/ 10% Al ₂ O ₃	Каталитическое разложение метана	Получены в виброожиженном слое на пилотной установке
НВУ-2	70% Ni/ 20% Cu /10% Al ₂ O ₃		
НВУ-3	60% Fe/ 15% Ni/ 25% Al ₂ O ₃		
МУНТ-4060	-	-	Производитель: Shenzhen Nano-Tech Port Co.
МУНТ-1020			

Каталитическим разложением метана в виброожиженном слое катализатора были получены материалы НВУ-1, НВУ-2 и НВУ-3. Они обладали различной

структурой («вложенные конусы», «колода карт», «цепеобразные» нановолокна, соответственно). НВУ-1 был получен на 90% Ni/10% Al₂O₃ катализаторе при температуре 550°C. Расход метана составлял 550 л/ч. По результатам был получен материал с выходом 100 г/г кат. Удельная площадь поверхности материала составила 119 м²/г.

НВУ-2 получали на Ni-Cu катализаторе (70% Ni /20% Cu/10% Al₂O₃) при 600°C. Выход НВУ-2 при синтезе из метана составил 170 г/г кат. Удельная площадь поверхности материала была несколько выше по сравнению со структурой «вложенных конусов» и составляла 144 м²/г.

НВУ-3 получали на Fe-Ni катализаторе (60% Fe /15% Ni /25% Al₂O₃) при 750°C. Выход НВУ-3 при получении из метана был самым низким среди образцов нановолокон и составлял 33 г/г кат. Удельная площадь поверхности материала составила 80 м²/г.

Вышеописанные образцы НВУ-1 – НВУ-3 были представлены гранулами с размерами 0,05–8 мм. Они состояли из плотно переплетенных между собой нановолокон. Данный тип материалов достаточно специфический и образуется при использовании высокопроцентных катализаторов.

Отношение интенсивностей спектра КР I(D)/I(G) равное 0,99, 1,20 и 0,74 для НВУ-1, НВУ-2 и НВУ-3, соответственно, показывает, что наибольшей дефектностью обладал образец НВУ-2. Размер нанофиламентов для этих образцов варьировался в диапазоне 15–120 нм, 20–80 нм и 20–100 нм, соответственно.

Помимо вышеописанных образцов НВУ, которые были синтезированы, были проанализированы образцы коммерческих МУНТ. Углеродные образцы МУНТ-4060, МУНТ-1020 были произведены китайской компанией Shenzhen Nano-Tech Port Co. Достаточно сложно установить способ синтеза и тип используемого катализатора для данных УНТ, поскольку эти данные представляют собой коммерческую тайну.

2.2 Модификация нановолокнистых углеродных материалов

Модифицированные нановолокнистые углеродные материалы были главным образом представлены термически обработанными и измельченными образцами. В обозначении материалов буквой указывается их способ обработки. Материалы, которые подвергали измельчению, обозначали, как И-НВУ-1 и т.д. Материалы, которые подвергали термической обработке, обозначали, как Т-НВУ-1.

2.2.1 Термическая обработка нановолокнистых углеродных материалов

Углеродные материалы графитировали в ЦЗЛ АО «ЭПМ-НовЭЗ» (р.п. Линёво, Новосибирская область, Россия) в печи Таммана при 1700–2600 °С с продолжительностью 0,5–3 ч. Обработка производилась в графитовых тиглях. Описание методики обработки и маркировки образцов представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Маркировка образцов НУМ, которые подвергали термической обработке

Обозначение	Температура обработки, °С	Время обработки, ч
НВУ-1-1700/0,5	1700	0,5
НВУ-1-2600/0,5	2600	0,5
НВУ-1-2600/3	2600	3
НВУ-2-2600/0,5	2600	0,5
НВУ-3-2600/0,5	2600	0,5
МУНТ-4060-2600/0,5	2600	0,5

2.2.2 Методика измельчения нановолокнистых углеродных материалов

Измельчение в центробежно-планетарной мельнице АГО–2С использовали в качестве одного из способов модифицирования углеродных материалов. Образец массой 2 г загружали с мелющими телами (150 г) в стальные барабаны (объем 150 мл), которые были футерованы ZrO_2 керамикой. Внутри помещали керамические шары диаметром 10 мм. Образцы обрабатывали при

центростремительных ускорениях шаров 10–20g в течение 2–12,5 мин в двух барабанах одновременно (таблица 2.3). Измельчение производилось в воздушной среде. Объемная доля шаров в барабане в экспериментах не менялась и составляла 16,66 %.

Таблица 2.3 – Маркировка образцов НВУ-1, которые подвергли высокоэнергетическому измельчению

Обозначение	Центростремительное ускорение шаров, ·g (м/с ²)	Время обработки, мин	Число оборотов барабанов, об/мин
НВУ-1-15g/2	15	2	900
НВУ-1-15g/5	15	5	900
НВУ-1-15g/7,5	15	7,5	900
НВУ-1-15g/10	15	10	900
НВУ-1-15g/12,5	15	12,5	900
НВУ-1-17,5g/2	17,5	2	972
НВУ-1-20g/2	20	2	1040
НВУ-1-20g/5	20	5	1040
НВУ-1-20g/10	20	10	1040

Гранулометрический состав исходного образца мог повлиять на полученные результаты, поскольку из партии можно взять пробы на измельчение различные по размерам частиц. С целью исключения этого эффекта искусственно создавали пробу на измельчение из отдельных фракций НВУ-1 (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Фракционный состав пробы НВУ-1, которая была взята на измельчение

Размер частиц, мм	Масса, г
0,63–1	0,25
1–1,5	0,25
2–3	1
3–4	0,5

2.3 Методика получения эпоксидных композитов на базе нановолокнистых углеродных материалов

Были получены эпоксидные композиты на базе смолы DER 331 (DOW Chemical Co.), отвержденные полиэтиленполиамином (ПЭПА) (ЗАО «Уралхимпласт»). Соотношение олигомер:отвердитель составляло 6:1 (масс.). Поскольку углеродные материалы, которые использовали в качестве наполнителя, имели различный размер частиц, то их просеивали на сите с размером ячейки 100 мкм. Фракция $<0,1$ мм использовалась для приготовления композиций. Для выражения концентрации наполнителя в матрице бисфенола А использовали обозначение %, что соответствовало массовым частям на 100 массовых частей смолы (phr). Например, 10% соответствовало 10 массовым частям наполнителя на 100 частей эпоксидного олигомера.

Использовались четыре основные метода приготовления композитов ЭС/НУМ: механическое перемешивание НУМ в ЭС (обозначение: ПС), механическое перемешивание НУМ в ЭС с использованием растворителя (обозначение: МП), ультразвуковое диспергирование НУМ в ЭС (обозначение: УЗС) и УЗ-диспергирование НУМ в растворителе (обозначение: УЗР) (рисунок 2.1).

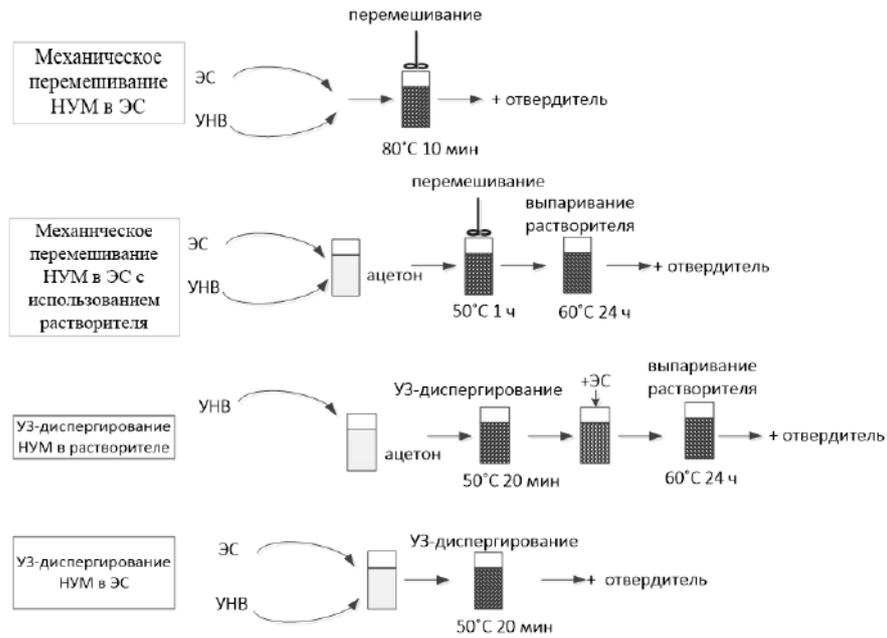


Рисунок 2.1 – Схема и описание основных методов приготовления композитов ЭС/НУМ, исследуемых в работе

Описание методик получения композиций ЭС/НУВУ представлено ниже:

Механическое перемешивание НУМ в эпоксидной смоле (ПС):

НУМ добавляли в предварительно подогретую до 80°C эпоксидную смолу. Объем эпоксидной смолы, в которую добавляли наполнитель, перемешивали пропеллерной мешалкой (145 об/мин) в течение 10 мин. Далее температуру системы снижали до 50°C и добавляли ПЭПА. Полученную смесь оставляли отверждать на 48 ч при комнатной температуре.

Механическое перемешивание НУМ в эпоксидной смоле с использованием растворителя (МП):

ЭС (6 г) прогревали до 50°C и затем добавляли 30 мл ацетона (хч). В полученную систему вносили НУМ, после чего следовало механическое перемешивание пропеллерной мешалкой. В ходе перемешивания температура поддерживалась на уровне 50°C. Ацетон выпаривали (60°C, 24 ч), добавляли отвердитель и оставляли отвердевать при комнатной температуре в течение 48 ч. В экспериментах по оценке влияния различных методов приготовления на

свойства композитов, частота перемешивания 145 об/мин и продолжительность перемешивания 10 мин использовались в качестве базовых значений.

УЗ-диспергирование НУМ в растворителе (УЗР):

НУМ добавляли в 30 мл ацетона и помещали в ультразвуковую ванну УЗВ-3/200-ТН-РЭЛТЭК (частота колебаний – 22 кГц, мощность излучения – 85 Вт). Суспензия облучалась в течение 25 мин при 50°C. Полученную смесь вынимали из ванны и добавляли эпоксидную смолу. Растворитель выпаривали при 60°C в течение 24 ч. В смесь добавляли отвердитель и оставляли на 48 ч при комнатной температуре.

УЗ-диспергирование НУМ в эпоксидной смоле (УЗС):

В предварительно прогретую до 50°C ЭС вносили НУМ, перемешивали вручную до достижения гомогенного распределения наполнителя в смоле и затем помещали в ультразвуковую ванну УЗВ-3/200-ТН-РЭЛТЭК (частота колебаний – 22 кГц, мощность излучения – 85 Вт). Систему озвучивали при температуре 50°C в течение 25 мин. После этого отвердитель вносили в систему и перемешивали 5 мин. После диспергирования в смесь добавляли отвердитель, перемешивали в течение 5 мин и оставляли отвердевать при комнатной температуре в течение 48 ч. Полученную смесь оставляли на 48 ч при комнатной температуре.

Обозначение массовой концентрации НУМ в композите p , используемое в работе, для удобства выражалось как отношение массы наполнителя к массе чистой смолы (2.1) (что соответствует содержанию наполнителя на 100 частей чистой неотвержденной эпоксидной смолы, phr).

$$p = \frac{m_{\text{НУМ}}}{m_{\text{ЭС}}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где $m_{\text{НУМ}}$ – масса НУМ в композите, г; $m_{\text{ЭС}}$ – масса ЭС в композите, г.

В таблице 2.5 представлено условное обозначение образцов композитов, полученных различными методами, на примере композита ЭС/НВУ-1.

Таблица 2.5 – Условное обозначение образцов композитов, полученных различными методами

Условное обозначение	Метод приготовления композитов ЭС/НВУ-1
ЭС/НВУ-1 ПС	Механическое перемешивание НУМ в ЭС (ПС)
ЭС/НВУ-1 МП	Механическое перемешивание НУМ в ЭС с использованием растворителя (МП)
ЭС/НВУ-1 УЗС	УЗ-диспергирование НУМ в ЭС (УЗС)
ЭС/НВУ-1 УЗР	УЗ-диспергирование НУМ в растворителе (УЗР)

Композиты с добавлением обработанного нановолокнистого углерода (НВУ) (термическая обработка и измельчение) были получены методом механического перемешивания НУМ в ЭС (ПС), с целью уменьшить воздействие метода приготовления на свойства наполнителя и выделить взаимосвязь между способом обработки и характеристиками композита.

2.4 Методика измерения электрофизических свойств композиционных материалов

Для измерения электрофизических свойств композитов использовали цилиндрические образцы с высотой и диаметром образцов 3–5 мм и 31,4 мм, соответственно. Для того чтобы исключить вклад геометрической неоднородности образцов торцевые поверхности образцов делались строго плоскопараллельными. Серебряную пасту наносили на торцы образцов, на которые приклеивались электроды из алюминиевой фольги. Частотные зависимости электрофизических свойств (электропроводность, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь) композитов определяли на приборе Novocontrol Beta К при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) в диапазоне частот 0,1 Гц–1 МГц. Измерения также дублировались на приборах Hewlett Packard HP 4284А, МНИПИ Е7-20 и Е7-25. Погрешность измерений составляла величину не более $\pm 1\%$.

Двухконтактная методика использовалась для измерений. Прецизионные измерения проводили на микрометрической ячейке ЯД-1Т (Ангарский ОКБА НПО «Химавтоматика»). Для оценки вклада ячейки в электрофизические свойства образца проводились измерения пустой ячейки и вычитание.

Все измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Проводимость определяли по формуле 2.2:

$$\sigma = \frac{h \cdot G}{S}, \quad (2.2)$$

где σ – удельная электропроводность, См/м; G – электропроводность образца, См; S – площадь образца, м²; h – толщина образца, м.

Диэлектрическая проницаемость определялась с помощью выражения 2.3:

$$\varepsilon = \frac{C \cdot h}{\varepsilon_0 \cdot S}, \quad (2.3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость образца; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; C – емкость образца, Ф.

Тангенс угла диэлектрических потерь определялся по формуле 2.4:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon}, \quad (2.4)$$

где ω – угловая частота, рад/с.

2.5 Приготовление электретированных композиций

Для получения электретированных композиций была выбрана эпоксидная смола DER-331, отвержденная полиаминоамидом Л-20 и наполненная многостенными углеродными нанотрубками МУНТ-1020. Электретированные образцы были получены при совмещении отверждения смеси эпоксидного олигомера DER-331 стехиометрическим содержанием отвердителя Л-20 [234] при одновременном добавлении МУНТ-1020 с поляризацией в постоянном электрическом поле с напряжением 5 кВ при температуре 120°C в течение 2 ч, с последующим охлаждением в поле в течение 30 мин. При получении композиций с наполнителем одновременно добавляли МУНТ-1020. Температуру одновременной поляризации и отверждения изменяли от 100 до 125°C.

Параметры электростатического поля полимера (потенциал поверхности $V_{\text{э}}$, эффективную поверхностную плотность заряда $\sigma_{\text{эф}}$ и напряженность электростатического поля электрета E) измеряли методом периодического экранирования приемного электрода при помощи измерителя ИПЭП-1. О механических свойствах композитов судили по их твердости H_D , измеренной по шкале Шора D.

2.6 Исследование многостенных углеродных нанотрубок в реакции выделения водорода (hydrogen evolution reaction)

Многостенные углеродные нанотрубки МУНТ-1020 и термически обработанные многостенные углеродные нанотрубки МУНТ-1020 (2600°C, 30 мин, печь Таммана) тестировали в реакции выделения водорода (Hydrogen evolution reaction). Образцы МУНТ помещали в этанол (концентрация 3 мг/мл) и 0,5 мл суспензии смешивали с 50 мкл Nafion при облучении ультразвуком в течение 15 мин (частота озвучивания 22 кГц). Также, помимо исследования однокомпонентных образцов МУНТ, был создан композит МУНТ-Pt, который получали путем добавления 50 мкл 8% раствора гексахлорплатината водорода (H_2PtCl_6), который добавляли в вышеописанную суспензию. Тестирование проводилось после помещения суспензии на электрод из стеклоуглерода. Смесь (20 мкл) по каплям наносили на поверхность электрода ($0,07 \text{ см}^2$) и высушивали при 90°C в течение 15 мин. Для проведения экспериментов по получению водорода из водного раствора, использовали электрохимическую станцию (IviumStat, Ivium Tech) с тремя электродами, включая платиновую проволоку, используемую в качестве противоиэлектрода, Ag/AgCl электрод сравнения и рабочий электрод из стеклоуглерода. Все электроды помещали в 0,5 М раствор H_2SO_4 .

2.7 Синтез оксида графита

Различные типы оксида графита, которые отличались методикой синтеза были получены с использованием модифицированного метода Хаммерса

(Hummers) [69] из порошка ниппельного мелкодисперсного графита. Проводилось исследование трех образцов, которые отличались по их методике. На рисунке 2.2 схематично показана методика их получения.

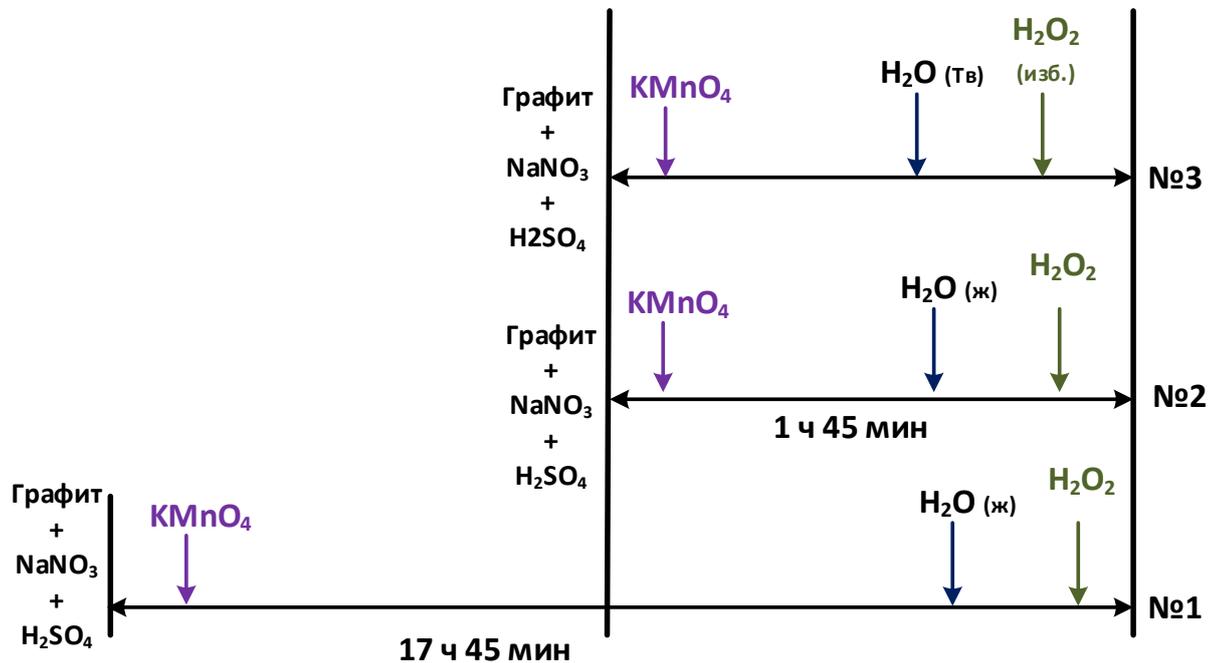


Рисунок 2.2 – Особенности синтеза оксида графита с использованием различных методик на базе метода Хаммерса (Hummers)

Образец №1: графит (5 г) с размером частиц менее 315 мкм помещался в колбу с 2,5 г нитрата натрия NaNO₃ и 115 мл серной кислоты H₂SO₄ (осч). Суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин при 0°С (цвет суспензии – черный). По истечении 10 мин с момента начала процесса, в смесь добавляли 15 г безводного перманганата калия KMnO₄ (цвет суспензии менялся на темно-зеленый, суспензия становилась более вязкой). Смесь оставляли на 16 ч при комнатной температуре (25±2°С). Далее ее нагревали до 35°С и выдерживали в течении 30 мин. После этого в колбу вливали 10 мл дистиллированной воды и оставляли на 30 мин, после чего добавляли 21 мл пероксида водорода (чда; содержание H₂O₂ 29–32%). Цвет полученной суспензии перешел в желто-коричневый. После выдержки смеси в течение 15 мин при комнатной температуре, ее отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой и просушивали. Осадок просушивался при 60°С в течении 48 ч. Для того,

чтобы исключить влияние пост-обработки на характеристики оксидов графита не использовали какие-либо дополнительные реагенты или специальную отмывку растворами кислот. Это делалось, поскольку использование дополнительных реагентов может существенно повлиять на физико-химические свойства материалов.

Образец №2: графит (5 г) с размером частиц менее 315 мкм помещался в колбу с 2,5 г нитрата натрия NaNO_3 и 115 мл серной кислоты H_2SO_4 (осч). Суспензию перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин при 0°C (цвет суспензии – черный). По истечении 10 мин с момента начала процесса, в смесь добавляли 15 г безводного перманганата калия KMnO_4 (цвет суспензии изменился на темно-зеленый, суспензия стала более вязкой). В отличие от образца №1, который выдерживали в течение 16 ч при комнатной температуре, смесь не подвергалась никакой предварительной выдержке. То есть, после добавления KMnO_4 суспензию нагревали до 35°C в течение 30 мин. После этого в колбу по каплям вливали 10 мл воды, выдерживали 30 мин, и добавляли 21 мл пероксида водорода H_2O_2 (чда, содержание H_2O_2 29–32%). Цвет полученной суспензии переходил в желто-коричневый. После выдержки смеси в течение 15 мин, ее отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой. Осадок просушивался при 60°C в течении 48 ч.

Образец №3 отличался от образца №2 тем, что вместо 10 мл воды в смесь добавляли 230 г льда. Кроме того, вместо 21 мл пероксида водорода, было взято значительно большее количество данного реактива – 210 мл, чтобы гидролиз интеркалированных соединений графита был более полным. В остальном, процесс получения аналогичен образцу №2. Общее время синтеза образцов №2 и №3 составило 105 мин. Из образцов №1 и №3 был получен термически восстановленный оксид графита (образцы №1-Т и №3-Т, соответственно) нагреванием в закрытом тигле, в муфельной печи со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Нагревание производилось с $25\pm 2^\circ\text{C}$ до температуры 300°C с изотермической выдержкой в течение 30 мин.

Для дополнительной оценки вклада метода получения в свойства оксидов графита были проведены два дополнительных опыта. Был получен образец №4, в котором, как и в опыте №3, было взято 5 г графита, но количество всех остальных реагентов по массе было снижено в два раза (NaNO_3 1,25 г + H_2SO_4 конц. 58 мл, KMnO_4 7,5 г), а льда добавляли всего 50 г. Количество пероксида водорода оставалось тем же. Был получен также образец №5, в котором в отличие от №3 воду вообще не использовали, а на этапе добавления льда использовали замороженный пероксид водорода в том же количестве (рисунок 2.3). Количество реагентов при этом оставалось неизменным. Если рассматривать температуры замерзания, то согласно ГОСТ 177-88, для содержания H_2O_2 30% температура замерзания составляла $-25,7^\circ\text{C}$.

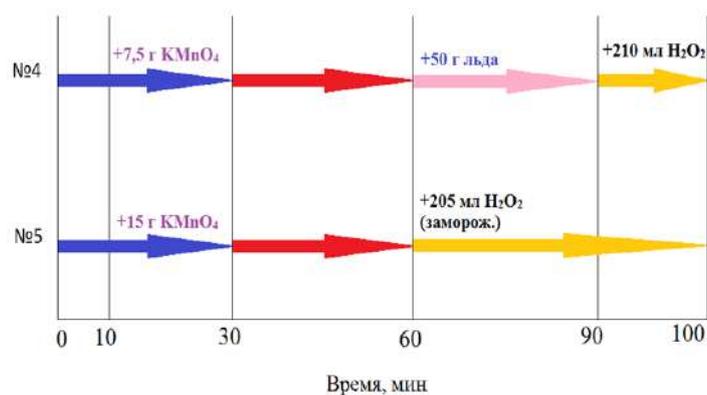


Рисунок 2.3 – Схема проведения экспериментов по получению образцов ОГ №4 и №5

2.8 Методика оценки динамики синтеза оксида графита по модифицированному методу Хаммерса

Динамика синтеза ОГ определялась с помощью отбора проб из реакционной смеси. Образцы отбирали по методике, которая описана ниже. Обозначение образцов представлено в таблице 2.6. Пробы образца малого объема (30–50 мг) отбирали из реакционной смеси в процессе синтеза ОГ по модифицированному методу Хаммерса. Высокочистый ниппельный графит (чистота – 99,99%) массой 5 г и размером частиц <250 мкм помещали в колбу с безводным нитратом натрия (2,5 г NaNO_3) и 115 мл концентрированной серной кислоты H_2SO_4 (94%). Смесь

перемешивали магнитной мешалкой в течение 10 мин и выдерживали при температуре 0°C в ванне со льдом. Проба ОГ-1 была взята из реакционной смеси до момента добавления KMnO_4 . Твердый кристаллический KMnO_4 добавляли после 15 мин с момента начала синтеза и выдерживали смесь при 0°C в течение 20 мин. По истечении этого времени, смесь нагревали до 35°C в течение 30 мин. Пробу ОГ-3 отбирали из смеси на 60-й минуте с момента начала синтеза. Затем, смесь вливали в колбу с 230 г льда и выдерживали в течение 15 мин при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Наблюдался сильный разогрев. Образец ОГ-4 отбирали из смеси на 75-й мин с момента начала синтеза. После чего концентрированный пероксид водорода H_2O_2 добавляли в смесь и выдерживали в течение 15 мин при $25 \pm 2^\circ\text{C}$. ОГ-5 был отобран из смеси на 90-й минуте, в конце синтеза. Все изъятые пробы помещались в дистиллированную воду, суспензию отфильтровывали и осадок сушили при 90°C в течение 24 ч. Температура выше 100°C для сушки осадка не использовалась, поскольку это могло вызвать существенные изменения в оксидах графита.

Таблица 2.6 – Параметры методики отбора проб

Образец	Время от начала синтеза, мин	Комментарии
ОГ-1	10	Проба ОГ-1 была взята на 10 мин с момента начала синтеза
ОГ -2	30	Проба ОГ-2 была взята через 20 мин после добавления KMnO_4
ОГ -3	60	Проба ОГ-3 была взята за 30 с до добавления льда
ОГ -4	75	Проба ОГ-4 была взята за 30 с до добавления H_2O_2
ОГ -5	90	Проба ОГ-5 была взята через 15 мин после добавления H_2O_2

2.9 Восстановление оксида графита с использованием программируемого нагрева

Термически восстановленный оксид графита (ВОГ) синтезировали из оксида графита различной степени окисленности. Оксиды графита были получены по модифицированному методу Хаммерса согласно методике, указанной в разделе 2.7. Для получения ВОГ использовали два образца ОГ: №1 и №3 с разной степенью окисленности. Из вышеуказанных образцов оксида графита синтезировался восстановленный оксид графита при нагревании ОГ в заданных условиях. Образец ОГ массой 1 г загружался в барабан (объем 150 мл), выполненный из нержавеющей стали с плотно закручивающейся крышкой и помещался в муфельную печь. Нагревание производили, начиная с температуры $25 \pm 2^\circ\text{C}$ до определенной конечной температуры нагрева (t , $^\circ\text{C}$). Нагрев муфельной печи производился с заданной скоростью нагрева (u , $^\circ\text{C}/\text{мин}$). После достижения конечной температуры нагрева образец выдерживался в печи определенное время (τ , мин). Для исследования влияния условий синтеза на свойства ВОГ, эксперименты проводились при различных комбинациях вышеперечисленных параметров: $u = 5$ и $15^\circ\text{C}/\text{мин}$, $t = 250$ и 350°C , $\tau = 5$ и 55 мин.

Для анализа полученных данных и сокращения числа опытов использовался метод научного планирования эксперимента [235].

В качестве параметров оптимизации были выбраны: выход образца, насыпная плотность и удельная емкость ВОГ при его использовании в суперконденсаторах в качестве электрода. Выход образца (в %) определялся отношением массы образца после нагрева к массе до нагрева. Насыпная плотность материалов определялась в соответствии ГОСТ 25699.14-93. Удельная емкость определялась по методике, указанной в разделе 2.15.

Для минимизации числа опытов, вместо полного факторного эксперимента 2^3 и выполнения восьми опытов, число опытов было сокращено до четырех – проводился неполный факторный эксперимент.

Матрица планирования эксперимента показана в таблице 2.7. Таким образом, суммарно было получено 8 образцов: 4 из ОГ№1 и 4 из ОГ№3.

Таблица 2.7 – Матрица планирования эксперимента

Номер опыта	x ₁		x ₂		x ₃	
	Код	Температура нагрева (t), °C	Код	Скорость нагрева (u), °C/мин	Код	Продолжительность изотермической выдержки (τ), мин.
1	+	350	-	5	-	5
2	+	350	+	15	+	55
3	-	250	+	15	-	5
4	-	250	-	5	+	55

2.10 Исследования роли различных графитоподобных прекурсоров в формировании свойств восстановленного оксида графита

Для проведения исследования, было получено несколько образцов ВОГ из различных типов оксидов графита (условно обозначенных, как: ОГ_16h, ОГ_HCl, ОГ_0h) а также из одного типа интеркалированного графита (обозначение ИГ).

Образцы оксида графита были получены из ниппельного мелкодисперсного графита методом Хаммерса.

Описание методик получения оксидов графита:

1. Образец ОГ_16h. Навеску 5 г ниппельного графита с размером частиц менее 250 мкм помещали в колбу с 2,5 г нитрата натрия (NaNO₃) и 115 мл серной кислоты (H₂SO₄). Полученную суспензию непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин при 0°C. Через 15 мин от момента начала процесса добавляли перманганат калия (KMnO₄) к смеси. Через 15 мин после добавления перманганата калия смесь подвергали нагреву при температуре 35°C в течение 30 мин. После этого смесь выливали в лед и перемешивали в течение 15 мин. После добавляли 210 мл пероксида водорода (H₂O₂). Смесь оставляли на 16 ч при комнатной температуре. Затем суспензию фильтровали и осадок промывали многократно дистиллированной водой. Образец сушили в течение 16 ч при 60°C.

2. Второй образец ОГ_HCl получали аналогично первому, но с некоторыми изменениями. В частности, изменениям подвергся участок добавления H₂O₂.

Навеску 5 г ниппельного графита с размером частиц менее 250 мкм помещали в колбу с 2,5 г нитрата натрия и 115 мл серной кислоты. Полученную суспензию непрерывно перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 30 мин при 0°C. Через 15 мин от начала процесса добавляли перманганат калия к смеси. Через 15 мин после добавления перманганата калия смесь подвергали нагреву при температуре 35°C в течение 30 мин. Полученную смесь выливали в лед и перемешивали в течение 15 мин. После добавляли 16 мл концентрированной соляной кислоты (HCl), затем фильтровали. После фильтрования аккуратно промывали осадок. Осадок с фильтра сушили при 60°C в течение 16 ч. Таким образом, данный образец был синтезирован с использованием соляной кислоты, взятой вместо пероксида водорода.

Образец ОГ_0h был получен без выдержки по методике аналогичной ОГ_16h и, соответственно, обладал несколько другой степенью окисленности.

Промышленный интеркалированный графит (ИГ) (EG-350-50, «Химические системы») использовался для сравнения данных, полученных на оксиде графита. В соответствии с данными элементного анализа, образец представлял собой бисульфат графита. Более подробно описание свойств исходного интеркалированного графита рассмотрено в разделе 4.7.

Получение восстановленных оксидов графита из вышеописанных образцов:

Синтез всех образцов восстановленных оксидов графита (ВОГ) проходил при одинаковых условиях. Исходный материал массой 0,5 г помещали в стальной барабан объемом 150 мл с плотно привинчивающейся крышкой, который затем помещали в муфельную печь и нагревали до температуры 500°C со скоростью 20°C/мин с изотермической выдержкой при 500°C в течение 30 мин. Маркировка таких образцов: ВОГ_16h, ВОГ_HCl, ВОГ_0h. Для сравнения также из интеркалированного графита был получен терморасширенный графит при таких же условиях.

Для оценки динамики расширения были взяты два образца: восстановленный оксид графита и терморасширенный графит, полученные из образцов оксида графита ОГ_HCl и интеркалированного графита ИГ,

соответственно. Образцы массой 0,5 г помещали в металлический барабан объемом 150 мл с плотно привинчивающейся крышкой, который затем помещали в муфельную печь и нагревали со скоростью 20°C/мин до различных температур (225°C, 325°C, 425°C, 500°C) по достижении которых образец вынимался из печи в горячем состоянии и остывал на воздухе. Таким образом, проводилось определение выхода образца и его насыпной плотности в зависимости от времени пребывания в печи и температуры нагрева.

2.11 Исследование сорбционных характеристик терморасширенного графита и оксидов графита

Проводились эксперименты по сорбции метиленового голубого и $K_2Cr_2O_7$ терморасширенным графитом, оксидами графита и ВОГ. Образцы массой 0,2 г помещали в 25 мл раствора вышеописанных веществ с концентрациями 2-20 мг/л. Определение концентрации проводили до и после сорбции фотокалориметрически на приборе ПЭ-5300ВИ методом градуировочного графика. Адсорбция проводилась при комнатной температуре ($25\pm 2^\circ C$) при постоянном перемешивании. Время контакта варьировалось в диапазоне 1–30 мин. Концентрация определялась по интенсивности полос поглощения 440 нм (бихромат калия) и 350 нм (метиленовый синий).

2.12 Получение пленки оксида графена

Пленка оксида графена была получена по методике образца ВОГ_16h, которая представлена в разделе 2.10, при условии, что обработка графитового материала производилась двукратно в соответствии с данной методикой. После окончания обработки суспензия оксида графена в воде помещалась в стеклянный стакан и оставалась выпариваться при 60°C в течение 24 ч. Полученные пленки образовывались на поверхности стенок стакана. Затем пленка удалялась и использовалась для дальнейших исследований.

2.13 Получение и модификация графитовых нанопластинок

2.13.1 Получение графитовых нанопластинок в различных растворителях

Ультразвуковое диспергирование проводилось на установке (рисунок 2.4) разработанной в Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН. Она состояла из магнитострикционного излучателя, выполненного из нержавеющей стали, ультразвукового генератора, термопары хромель-алюмель, стакана из ванадиевого стекла и контроллера температуры. Излучатель выполнялся водоохлаждаемым. Установка позволяла озвучивать систему Ж-Тв с частотой 22 ± 2 кГц. Диаметр излучателя – 34 мм. Удельная мощность – 5 Вт/см^3 . Производилось диспергирование образца восстановленного оксида графита массой 0,25 г, который помещался в 50 мл органического растворителя.

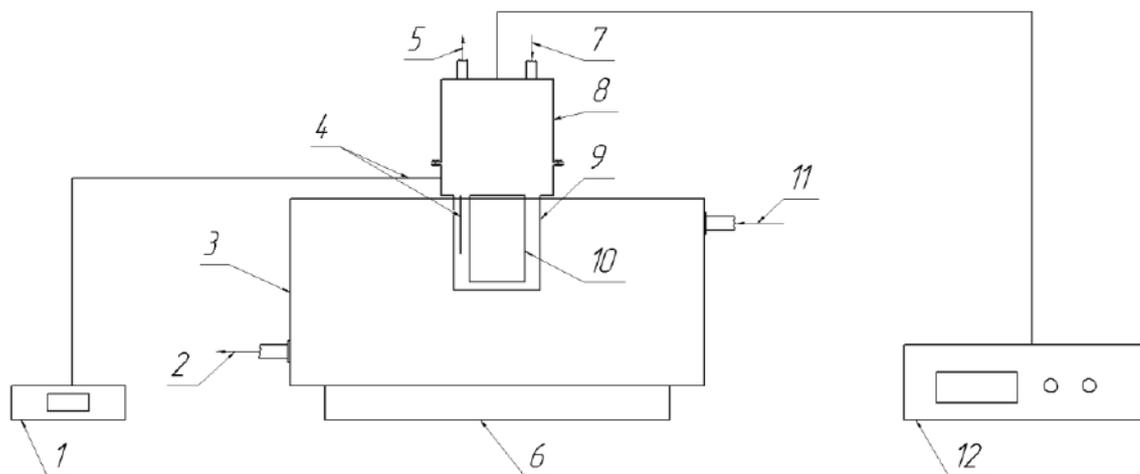


Рисунок 2.4 – Схема установки для ультразвукового диспергирования вОГ:

1 – индикатор температуры, 2, 5 – выход охлаждающей воды, 3 – водяная ванна, 4 – термопара, 6 – подставка под ванну охлаждения, 7, 11 – вход охлаждающей воды, 8 – холодильник с водяным охлаждением, 9 – стакан из ванадиевого стекла, 10 – магнитострикционный излучатель, 12 – ультразвуковой генератор

Исходный вОГ, который подвергали диспергированию, получали по методике образца №3, которая была описана в разделе 2.7. В качестве органического растворителя, в котором проводили диспергирование,

использовали: пропанол-2 (хч, ТУ 2632-009-00207787-2002), диметилсульфоксид (хч, ТУ 6-09-3818-89), хлороформ (хч, ТУ 2631-026-78119972-2010). Обработка проводилась в течение 30 мин. Фактическая частота звукового излучения составляла 22,7–23 кГц. Значение данной частоты было выбрано автоматически генератором колебаний в соответствии с условием резонанса. Образцы маркировались следующим образом (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Параметры диспергирования и обозначение образцов

Образец	Растворитель	Продолжительность озвучивания, мин	Частота акустических колебаний, Гц
ТРГ	- (исходный образец)	-	-
ТРГД	диметилсульфоксид	30	22934
ТРГП	пропанол-2	30	22766
ТРГХ	хлороформ	30	22718

Суспензию после ультразвуковой обработки помещали в выпарную чашу и выпаривали растворитель при температуре, которую устанавливали на 5°С выше температуры кипения органического растворителя (хлороформ – 66°С, пропанол-2 – 87,5°С, диметилсульфоксид – 194°С). Продолжительность выпаривания – 5 ч (до полного удаления растворителя).

Стоит отметить, что большинство работ посвящено диспергированию восстановленных оксидов графена и восстановленных оксидов графита достаточно высокой степени восстановления (С:О от 50 до 200) [236,237]. В данной работе использовался материал с достаточно большим содержанием функциональных групп. Поэтому смачиваемость материала органическим растворителем была сравнительно высокой.

2.13.2 Химическая модификация графитовых нанопластинок в растворах азотной кислоты

Графитовые нанопластины (ГНП), полученные ультразвуковым диспергированием ВОГ в диметилсульфоксиде (хч, ТУ 6-09-3818-89) обрабатывали в растворах азотной кислоты в ультразвуковой ванне УЗВ-3/200-ТН-РЭЛТЕК. Образец для обработки в азотной кислоте озвучивали 30 мин (частота акустических колебаний – 22 кГц), после чего производилось полное удаление растворителя согласно методике, указанной в предыдущем разделе.

Для того, чтобы повысить удельную емкость ГНП в кислом электролите (1М H_2SO_4) ГНП обрабатывали в HNO_3 (хч, ГОСТ 4461-77) различной концентрации: 0,1М; 0,5М; 1М; 2М; 3М; 4М; 5М. ГНП (0,25 г) обрабатывали в 100 мл раствора HNO_3 в течение 2 ч при кипячении. После кипячения образцы фильтровали и многократно промывали дистиллированной водой. Обозначения образцов приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Концентрация азотной кислоты и обозначение образцов

Маркировка образца	Концентрация HNO_3 , моль/л
ГНП	-
ГНП-0,1М	0,1 М
ГНП-0,5М	0,5 М
ГНП-1М	1 М
ГНП-2М	2 М
ГНП-3М	3 М
ГНП-4М	4 М
ГНП-5М	5 М

2.14 Методика получения терморасширенного графита из интеркалированного графита с использованием программируемого нагрева

ТРГ был получен методом программируемого нагрева из терморасширяющегося графита (графит окисленный терморасширяющийся EG-350-50, ЗАО «Химические системы», Москва, Россия). Для получения

использовался 1 г образца. Образец нагревали со скоростью 20°C/мин до фиксированной температуры 400, 500, 600 и 700°C. Данные образцы относили к первой серии. Для сравнения была получена вторая серия образцов с использованием термоудара.

Маркировка образцов представлена в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Маркировка образцов

Образец	Температура, °C	Способ синтеза
TEG 1-400	400	Программируемый нагрев
TEG 1-500	500	
TEG 1-600	600	
TEG 1-700	700	
TEG 2-400	400	Термоудар
TEG 2-1000	1000	

Образец массой 1 г помещали в алундовый тигель, накрывали крышкой и помещали в печь. В первой серии нагрев образцов производился, начиная с комнатной температуры ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Скорость нагрева задавали на контроллере муфельной печи.

Термический удар проводили путем помещения тигля с образцом в нагретую до 400°C и 1000°C печь. Образец выдерживали в печи в течение 10 мин, затем вынимали и оставляли охлаждаться на воздухе.

2.15 Методика исследования емкостных характеристик суперконденсаторов

Образцы графитоподобных материалов (оксид графита, восстановленный оксид графита) тестировались в качестве электродов, используемых для суперконденсаторов, методом циклической вольтамперометрии.

Циклические вольтамперограммы были получены на приборе Elins P-30SM (Россия) используя 3-х электродную схему методом прямой вольтамперометрии. Образец углеродного материал смешивался с 10% ацетиленовой сажи (электропроводящая добавка) и измельчался в ступке. Навеску 10 мг полученной композиции отбирались и смешивались с 10% вазелинового масла и затем смешивались до однородного состояния. Паста наносилась на графитовый электрод тонким равномерным слоем. Площадь поверхности электрода – 1 см². Pt пластина использовалась в качестве вспомогательного электрода, электрод сравнения – AgCl. Исследование проводилось в кислом электролите раствор 3,5M H₂SO₄.

При снятии кривых на рабочий электрод подавали линейно изменяемый по времени потенциал (диапазон 0–1 В). Скорость развертки потенциала варьировалась в диапазоне 2–10 мВ/с. Удельная емкость углеродного материала определялась по формуле [238].

$$C_{уд} = \frac{J}{v \cdot m} \quad (2.5)$$

где $C_{уд}$ – удельная ёмкость композиционного материала на базе исследуемых углеродных материалов, Ф/г; J – сумма катодного и анодного токов ($J=J_k+J_a$), которая определяется на вольтамперограмме при 500 мВ, мА; m – масса материала, наносимого на рабочий электрод, г; v – скорость развёртки потенциала, мВ/с.

2.16 Методика создания и исследования газовых сенсоров

2.16.1 Синтез многостенных углеродных нанотрубок на сенсорных подложках

Синтез многостенных углеродных нанотрубок производился на Si/SiO₂ подложку (8 мм x 8 мм). Подложка состояла из кремния покрытого 92 нм слоем SiO₂. Сначала на поверхность подложки наносились наночастицы железа. Осаждение производилось в реакторе, схема которого показана на рисунке 2.5. Расход аргона по осевому каналу составлял 700 см³/мин и расход аргона по внешнему каналу (вспомогательный канал) составлял 28 см³/мин. Аргон пропускали через сосуд с Fe(CO)₅ и подавали в реактор (мощность плазмы 210 Вт). В результате разложения Fe(CO)₅ на поверхности подложки образовывались наночастицы железа. Время осаждения наночастиц железа составило 15 с.

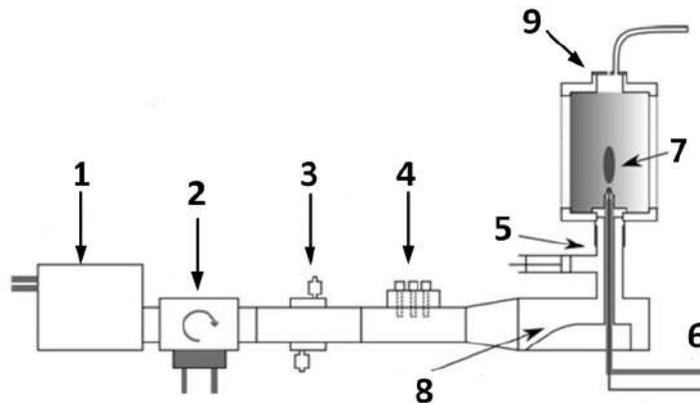


Рисунок 2.5 – Схема установки для осаждения наночастиц железа и роста МУНТ:

1 – генератор СВЧ (2,45 ГГц); 2 – камера с циркулирующей водой; 3 – направляющая; 4 – согласующая камера; 5 – плунжер; 6 – два потока подачи газов; 7 – зона формирования плазмы; 8 – переход волновода на сопряжение с коаксиальным волноводом; 9 – реактор

Осаждение МУНТ на подложку проводили в горизонтальном кварцевом реакторе. Процесс проводили при температурах 600°C, 650°C и 700°C, в токе аргона 1400 см³/мин. В реактор при комнатной температуре помещали образец и производили нагрев со скоростью 25°C/мин. Частицы катализатора на подложке

восстанавливали в смеси Ar/H₂ (1400 см³/мин – Ar, 500 см³/мин – H₂) в течение 10 мин. После восстановления катализатора поток водорода выключали и вместо него подавали ацетилен C₂H₂ с расходом 25 см³/мин. Время роста составило 10 мин, 40 мин и 60 мин. Маркировка образцов, в зависимости от параметров синтеза приведена в таблице 2.11.

После осаждения, золотые контакты (толщина 325 нм, размер 6,65 x 2,33 мм) осаждались на поверхность МУНТ. Для усиления связи между золотыми контактами и Si/SiO₂ подложкой, перед нанесением золота был нанесен 25 нм слой нихрома (путем вакуумного термического испарения нихромовой проволоки).

Таблица 2.11 – Маркировка образцов МУНТ в зависимости от параметров их получения

Образец	Температура роста и восстановления, °C	Время восстановления, мин	Время роста, мин
CNT600-10	600	10	10
CNT600-40	600	10	40
CNT600-60	600	10	60
CNT650-10	650	10	10
CNT650-40	650	10	40
CNT650-60	650	10	60
CNT700-10	700	10	10
CNT700-40	700	10	40
CNT700-60	700	10	60

2.16.2 Плазменная функционализация многостенных углеродных нанотрубок

МУНТ были получены по методике, представленной в предыдущем разделе, при этом задачей было получение МУНТ с низким откликом. Синтез многостенных углеродных нанотрубок производился на Si/SiO₂ подложку (8 мм x 8 мм). Осаждение металлических каталитических частиц проводили в реакторе, схема которого показана на рисунке 2.6. Расход аргона по осевому каналу составлял 700 см³/мин и расход аргона по внешнему каналу (вспомогательный канал) составлял 28 см³/мин. Аргон пропускали через сосуд с Fe(CO)₅ и подавали в реактор (мощность плазмы 210 Вт). В результате разложения Fe(CO)₅ на поверхности подложки образовывались наночастицы железа. Время осаждения наночастиц железа составило 15 с. Синтез МУНТ проводили в горизонтальном кварцевом реакторе при 600°C, в токе аргона 1400 см³/мин. В реактор при комнатной температуре помещали образец и производили нагрев со скоростью 25°C/мин. Частицы катализатора на подложке восстанавливали в смеси Ar/H₂ (1400 см³/мин – Ar, 500 см³/мин – H₂) в течение 5 мин. После восстановления катализатора поток водорода выключали и вместо него подавали ацетилен C₂H₂ с расходом 25 см³/мин. Время роста составило 10 мин.

Далее производилась плазменная функционализация образцов. После осаждения МУНТ, сенсор с нанесенными МУНТ, помещали на специальный держатель и золотые контакты заклеивались специальной лентой, чтобы предотвратить нанесение плазменных полимеров на них. Осаждение слоев функциональных групп производилось в плазме с диэлектрической прослойкой (DBD-разряд) в результате сополимеризации ацетилена и малеинового ангидрида в металлической камере в форме куба (500 мм x 500 мм x 500 мм). Разряд инициировался между плоскими металлическими электродами, покрытыми Al₂O₃ керамикой (толщина – 1 мм). Верхний электрод соединялся с источником высокого напряжения и делился на две прямоугольные части размерами 20 мм x 15 мм. Нижний электрод (150 мм x 60 мм) был заземлен. Газы подавались в пространство между электродами. Сенсор помещали на керамическую пластину.

Гранулы малеинового ангидрида (Sigma-Aldrich, чистота 99 %) помещали в стеклянный сосуд, через который подавался аргон с расходом 500 мл/мин. Расход второго мономера (C_2H_2) находился на уровне 2 мл/мин. Расход малеинового ангидрида (МА), подаваемого в реактор составил 0,11 мл/мин. Помимо смеси Ar+МА, в реактор также подавали отдельно аргон по отдельной линии (1 л/мин). Суммарный расход двух потоков, подаваемых в реактор Ar+МА и Ar, составил 1,5 л/мин. Разряд инициировался синусоидальным напряжением 5,4 кГц, вырабатываемым генератором частоты. Мощность излучения, подаваемого в реактор – 20 Вт. Обработка сенсора производилась в течение 2 мин, 5 мин и 7 мин.

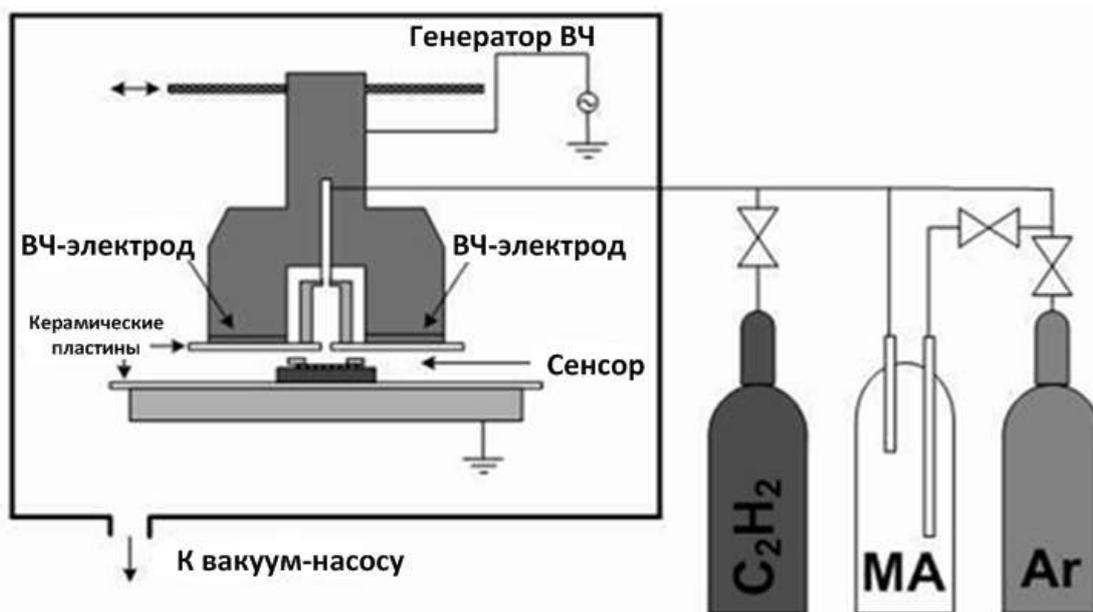


Рисунок 2.6 – Схема реактора с диэлектрической прослойкой (МА – малеиновый ангидрид)

2.16.3 Плазменная функционализация многостенных углеродных нанотрубок в малеиновом ангидриде, совмещенная с обработкой в кислородной плазме

Вначале МУНТ были нанесены на подложку Si/SiO₂, затем проводилась плазменная обработка поверхности активного материала. Сначала на поверхность подложки наносились наночастицы железа. Осаждение производилось в реакторе, схема которого показана на рисунке 2.5, раздел 2.16.1. Расход аргона по осевому

каналу составлял 700 мл/мин и расход аргона по внешнему каналу (вспомогательный канал) составлял 28 мл/мин. Аргон пропускали через сосуд с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и подавали в реактор (мощность плазмы 310 Вт). В результате разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на поверхности подложки образовывались наночастицы железа. Время осаждения наночастиц железа составило 30 с. Далее на Si/SiO_2 подложку с осажденными на ней наночастицами проводилось осаждение МУНТ, которое также производилось по методу PECVD. В реактор подавалась смесь $\text{Ar} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$. Расход плазмообразующего газа через осевой канал (Ar) – 700 мл/мин, расход CH_4 – 19 мл/мин, H_2 – 250 мл/мин. Метан и водород подавались через вспомогательный канал. Метан разлагался на катализаторе в плазме с образованием МУНТ. Водород использовался для восстановления катализатора. При этом, как такового восстановления катализатора, как отдельной стадии, не проводили, то есть и восстановление и рост катализатора производились одновременно. Рост МУНТ проводили в течение 30 с на подложке, которая помещалась в центр реактора (подложка крепилась к стеклянной трубке, соединенной с вакуум-насосом и вводилась через верх реактора) на расстоянии 5,5 см от сопла, из которого выходили газы. Таким образом, плазменная струя направлялась непосредственно на подложку.

После осаждения, золотые контакты (толщина 325 нм, размер 6,65 мм x 2,33 мм) осаждались на поверхность МУНТ. Для усиления связи между золотыми контактами и Si/SiO_2 подложкой, перед нанесением золота, был нанесен 25 нм слой нихрома (путем вакуумного термического испарения нихромовой проволоки).

Плазменная обработка. Плазменная обработка проводилась путем двух последовательных обработок: обработка в кислородной плазме и сополимеризация малеинового ангидрида в плазме малеиновый ангидрид- C_2H_2 . Обработка в кислородной плазме проводилась в радиочастотной плазме низкого давления (13,56 МГц) с емкостной связью. Реактор представлял собой горизонтальную стеклянную трубу (диаметр – 80 мм, длина – 185 мм) с

алюминиевыми фланцами, подключаемыми на источник радиочастоты (генератор) и землю (рисунок 2.7).

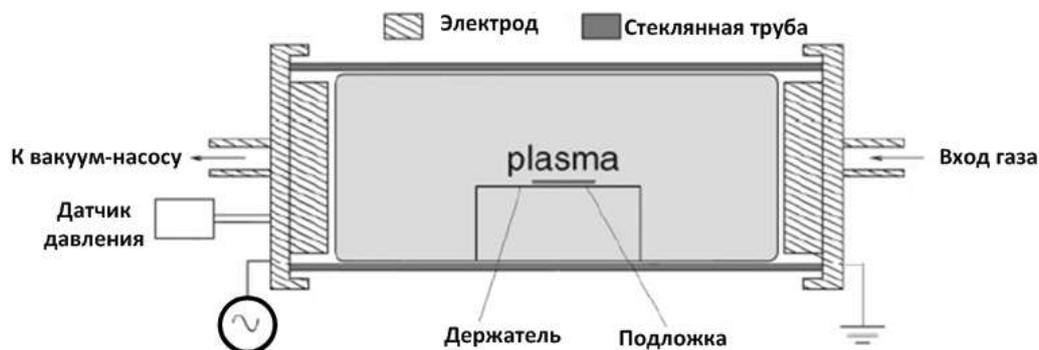


Рисунок 2.7 – Схема реактора для обработки в кислородной плазме

Подложку с осажденными на ней МУНТ помещали в центр реактора на держатель. Расходы Ar и O₂ составляли 28 и 5 мл/мин, соответственно. Полное давление в реакторе составило 75 Па. Обработка в плазме производилось в течение 30 с и мощности радиочастотного излучения 20 Вт. После обработки в кислородной плазме, сенсор с нанесенными МУНТ помещали на специальный держатель и золотые контакты заклеивались специальной лентой, чтобы предотвратить нанесение плазменных полимеров на них.

Плазменную функционализацию проводили в реакторе, показанном на рисунке 2.5 и рассмотренном в предыдущем подразделе. Гранулы малеинового ангидрида (Sigma-Aldrich, чистота 99 %) помещались в стеклянный сосуд, через который подавался аргон с расходом 50 мл/мин. Расход второго мономера (C₂H₂) находился на уровне 2 мл/мин. Расход малеинового ангидрида (МА), подаваемого в реактор, составил 0,11 мл/мин. Помимо смеси Ar+МА, в реактор также подавали отдельно аргон (100 мл/мин). Суммарный расход двух потоков, подаваемых в реактор Ar+МА и Ar, составил 150 мл/мин. Разряд инициировался синусоидальным напряжением 5,4 кГц, вырабатываемым генератором частоты. Мощность излучения, подаваемого в реактор – 12 Вт. Обработка сенсора производилась в течение 2 мин.

2.16.4 Синтез оксида графита и его нанесение на сенсорные подложки

Оксид графита был синтезирован по модифицированному методу Хаммерса. Высокочистый ниппельный графит с размером частиц менее 100 мкм использовали в качестве исходного материала. Затем 20 г графита помещали в стакан с 460 мл серной кислоты (хч) и 10 г NaNO_3 . Полученную смесь оставляли перемешиваться на магнитной мешалке в течение 10 мин при 0°C . После 15 мин, начиная с момента синтеза, добавляли 60 г безводного перманганата калия и смесь дополнительно выдерживали 20 мин при 0°C , после чего смесь нагревали до 35°C и выдерживали 30 мин. Далее смесь выливали в колбу с 230 г льда и выдерживали при комнатной температуре ($25\pm 2^\circ\text{C}$) в течение 15 мин. На последней стадии синтеза в смесь добавляли 840 мл H_2O_2 (хч) и выдерживали дополнительно 15 мин при комнатной температуре. Полученный ОГ промывали дистиллированной водой и сушили при 90°C в течение 24 ч. Синтез отличался тем, что добавляли избыток пероксида водорода, что позволило сделать окисление более глубоким за счет выделения большего количества кислорода.

Сенсор на базе ОГ был получен методикой распыления суспензии ОГ на предварительно нагретую до 80°C Si/SiO_2 (толщина слоев 535 мкм и 90 нм, соответственно) подложку с использованием аэрографа Fengda BD-208. Суспензия ОГ была получена путем смешения 100 мг ОГ с 10 мл диметилформамида, путем ультразвукового диспергирования в течение 1 ч. Толщина полученного слоя активного материала, измеренная с помощью механического профилометра DektaXT, составила ~ 2 мкм.

2.16.5 Исследование характеристик газовых сенсоров

Газовый сенсор (активный материал на Si/SiO_2 подложке с золотыми контактами) тестировали на установке динамического типа (рисунок 2.8).

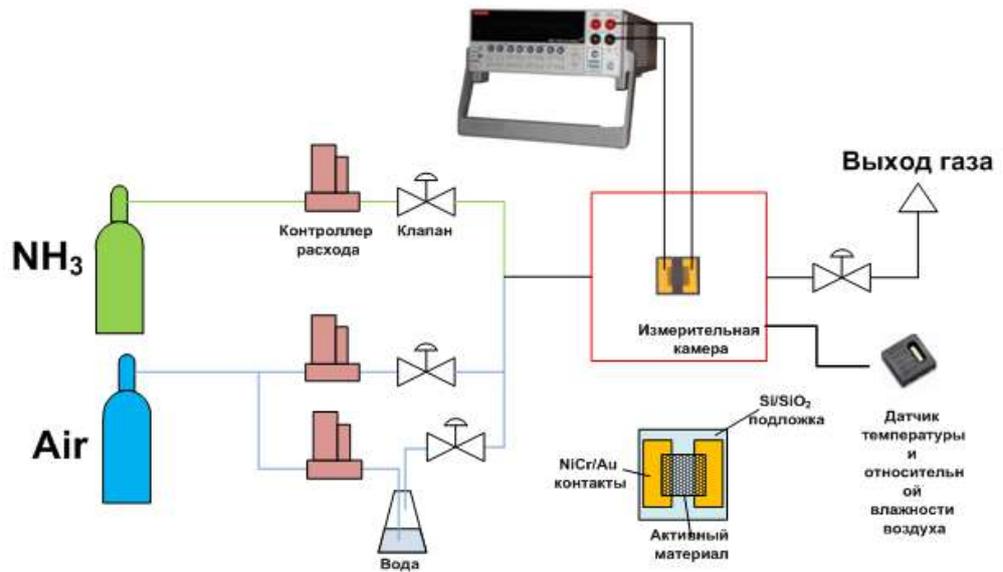


Рисунок 2.8 – Схема установки для определения характеристик газовых сенсоров

Установка состояла из двух основных каналов подачи газов: один канал для подачи газа-носителя (воздух), второй канал для подачи тестируемого активного газа. Воздух подавался из баллона и через контроллер расхода поступал в измерительную камеру, в которой находился образец. Из второго баллона поступала калиброванная смесь аммиака и воздуха (5000 ppm NH_3 в воздухе) постоянного состава. Общий расход двух потоков, которые подавали в измерительную камеру для контакта с образцом, составлял $500 \text{ см}^3/\text{мин}$. Концентрация аммиака в системе регулировалась потоком смеси воздух-аммиак, поступающей из баллона, а поток газа носителя менялся таким образом, чтобы полученная смесь имела определенную концентрацию NH_3 (10–1000 ppm).

Образец помещали в измерительную камеру объемом 125 см^3 (длина – 80 мм, ширина – 60 мм, высота – 26 мм) на нагреватель, который запитывался от источника питания постоянного тока Agilent U3606A. Сопротивление сенсора измеряли по двухточечному методу между двумя электродами с помощью Keithley 2410 Source Meter при напряжении смещения 1 В при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Отклик (чувствительность газового сенсора) определяли по формуле:

$$\frac{\Delta R_0}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0}, \quad (2.6)$$

где R и R_0 – это сопротивление сенсора в среде с аммиаком и сопротивление сенсора в среде чистого воздуха, соответственно, Ом.

После каждого измерения проводили дегазацию (десорбцию адсорбированных соединений с поверхности сенсора) при нагревании до 100°C в течение 5 мин. Помимо отклика определяли время отклика и время восстановления сенсора, как время необходимое для достижения 90% отклика с исходного значения при определенной концентрации аммиака и время необходимое для падения отклика до уровня 10% от исходного значения, соответственно.

Тестирование газовых сенсоров проводили при определенной относительной влажности воздуха, измерение которой производилось датчиком температуры и влажности SHT25 (Sensirion), который помещали внутри камеры. Относительная влажность воздуха, при которой производилось измерение, регулировалась с помощью подачи воздуха через колбу с дистиллированной водой (рисунок 2.7) и данный поток через регулятор расхода поступал непосредственно на смешение с воздухом, поступающим непосредственно из баллона. Уровень относительной влажности регулировался с помощью расходов «сухого» и «влажного» воздуха. Перед каждым измерением устанавливалась постоянная относительная влажность воздуха в измерительной камере, и измерение начиналось только после этого.

Инструментальный предел детекции аммиака и других газов находился на уровне 10 ppm и ограничивался характеристиками контроллера для подачи газа. Для оценки селективности газовых сенсоров также использовали H_2 и изо- C_4H_{10} .

Вольтамперные характеристики сенсоров тестировались с использованием прибора Keithley 4200-SCS в диапазоне напряжений от -5 В до 5 В.

2.17 Физико-химические методы исследования

Образцы углеродных материалов исследовали с использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа, позволяющих оценить структурные, морфологические, текстурные характеристики материалов в совокупности с анализом химического состава материала в объеме и на поверхности.

2.17.1 Микроскопические методы исследования

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) использовалась для исследования структуры углеродных наноматериалов (главным образом, нановолокнистых углеродных материалов). Снимки получали на микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Химический состав в определенных областях углеродного материала определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на спектрометре EDAX (EDAX Co.), который был оснащен Si детектором с разрешением 130 эВ.

Для исследования морфологии поверхности углеродных материалов использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ). Снимки были сделаны на микроскопе S-3400N (Hitachi, Япония). Для оценки элементного состава в определенных областях материала использовалась приставка для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Oxford Instruments, Великобритания). Снимки были получены в режиме детекции обратно-рассеянных электронов в низком вакууме. Элементный состав поверхности исследовали без использования напыления при энергии электронного пучка 10 кэВ с Li-Si детектором при возвышении детектора на 35° и наклоне образца 0°.

Морфологию поверхности углеродных материалов, используемых для газовых сенсоров, нанесенных на подложку, исследовали на растровом электронном микроскопе MIRA II (Tescan), оборудованном приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Структура и морфология углеродных наноматериалов и каталитических наночастиц на Si/SiO₂ подложке

для газовых сенсоров дополнительно исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе CM12 STEM (Phillips).

Атомно-силовая микроскопия использовалась для исследования поверхности активных материалов газовых сенсоров. Измерения проводились в режиме «tapping mode» на приборе Bruker Dimension Icon со стандартными наконечниками.

2.17.2 Рентгенофазовый анализ

Анализ фазового состава оценивали по спектрам рентгенофазового анализа (РФА) в диапазоне $2\theta=5-90^\circ$ на приборе ДРОН-3 (Россия) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda=0,15406$ нм). Важный показатель, указывающий на трансформации фазы графита в материалах при их обработке и модификации – степень графитации g (%) рассчитывали по формуле Майера-Меринга (Meire-Mering) [239]:

$$g = \frac{3,440 - d_{002}}{3,440 - 3,354} \quad (2.7)$$

где d_{002} – межплоскостное расстояние, нм.

Формула Сиякова-Шеррера использовалась для определения размера кристаллитов L_c , принимая во внимание инструментальное уширение прибора:

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{B_{002} \cdot \cos \theta_{002}} \quad (2.8)$$

где L_c – размер кристаллитов, Å; λ – длина волны рентгеновского излучения, $\lambda = 1,54$ Å; k – постоянная формы частиц, $k = 0,9$; B_{002} – полуширина 002 рефлекса (за вычетом инструментального уширения) (радиан); $\cos \theta_{002}$ – косинус угла положения 002 рефлекса.

2.17.3 Низкотемпературная адсорбция азота и гранулометрический состав порошков

Текстурные характеристики образцов определяли по изотермам низкотемпературной адсорбции/десорбции азота при 77 К. Исследования

проводились на приборе Quantachrome NOVA 1000e (диапазон относительных давлений 0,005–0,995). Перед каждым измерением проводилась дегазация образцов в вакууме при нагреве до 150°C (время выдержки 12 ч). Исключение составляли образцы оксидов графита, для которых при 130–150°C начиналось термическое восстановление. Поэтому для них температура дегазации была снижена до 100°C. Удельная площадь поверхности определялась с использованием многоточечного метода БЭТ.

Гранулирометрический состав порошков углеродных материалов определяли на фотометрическом седиментометре ФСХ-5. Насыпную плотность восстановленных оксидов графита и терморасширенных графитов определяли по методике согласно ГОСТ 25699.14-93.

2.17.4 Термический анализ

Синхронный термический анализ использовался для оценки температур восстановления образцов оксидов графита (в инертной среде) и динамики окисления терморасширенных графитов.

Температурные профили восстановления оксидов графита при нагревании были получены на приборе STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия) в диапазоне 25–300°C при нагревании со скоростью 2,5°C/мин в среде аргона (расход газа – 20 мл/мин). Образец помещали в Al₂O₃ тигель с крышкой. Оценку качественного состава газов, которые получают при нагревании образца производили на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 C Aëolos (Netzsch, Германия), который позволял проводить качественный анализ газовой фазы, выделяющийся при нагреве образца. Скорость нагрева 2,5°C/мин была выбрана с учетом того, что ОГ при быстром нагревании способен вспучиваться, увеличиваться в объеме и это препятствует получению качественных ТГ-кривых. При данной скорости нагрева термическое взрывное расширение оксида графита исключается.

ТГ/ДСК кривые окисления терморасширенного графита, представленные в разделе 4.7 были получены при нагревании в смеси Ar/O₂ со скоростью 10°C/мин и расходом 180 мл/мин и 20 мл/мин, соответственно.

2.17.5 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Химический состав поверхности образцов оценивали с помощью РФЭС на приборе Axis Supra (Kratos Analytical). Максимальные латеральные размеры области сканирования составляли 0,7 мм. Для предотвращения подзарядки образца, спектры записывали в режиме нейтрализации заряда. Спектры были нормализованы по sp^2 компоненту углеродного пика C=C при 284,4 эВ.

Для исследований так же использовался спектрометр SPECS (Германия) с полусферическим анализатором PNOIBOS-150. Спектры получали при воздействии рентгеновского излучения от источника XR-50M с двойным Al/Ag анодом. Спектр раскладывался на соответствующие компоненты и анализировался, исходя из опубликованных данных [240]. Пики аппроксимировали с помощью симметричной функции Дониака-Санджика. Глубина анализа составляла 8–10 нм.

2.17.6 Определение количественного состава функциональных групп в оксидах графитах с помощью титрования

Определение функциональных групп производилось по методу Боэма (Boehm) [241,242]. В конической колбе на 50 мл помещали навеску углеродного материала (около 1 г) и заливали 40 мл растворов карбоната (Na_2CO_3) и гидрокарбоната ($NaHCO_3$) натрия с концентрацией 0,052 М. После 20 часов встряхивания колб с помощью шейкера LS-110 (Россия) отбирали по 25 мл раствора и оттитровывали 0,1 М HCl на автотитраторе АТП-02 (Россия). При расчете концентрации функциональных групп в образце учитывалось содержание свободной кислоты в нем.

Содержание свободной кислоты определяли следующим образом. В конической колбе на 50 мл помещали навеску углеродного материала (около 1 г) и заливали 40 мл соляной кислоты с концентрацией 0,049 М. После 20 ч встряхивания колб с помощью шейкера LS-110 (Россия) отбирали по 25 мл

раствора и проводили титрование 0,098 М раствором гидроксида натрия с использованием автотитратора АТП-02 (Россия).

2.17.7 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Дефектность углеродных материалов, исследуемых в работе, оценивали с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на приборе Т64000 «Horiba Jobin Yvon» ($\lambda=514$ нм). Дефектность материалов определялась по отношению интенсивностей мод D и G [243].

Размер кристаллитов НУМ L_a также было возможно оценить по формуле Туинстра–Кенига (Tuinstra-Koenig) (2.5) [68].

$$L_a = C \cdot (I(D)/I(G))^{-1}, \quad (2.9)$$

где $I(D)$, $I(G)$ – интенсивность пиков D и G, отн. ед.; C – константа, которая зависит от длины волны лазера ($\lambda=514$ нм, $C=4,4$ нм).

2.17.8 Инфракрасная Фурье спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием (ИК-спектроскопия) проводилась на спектрометре Микран Люмекс (Россия). Образцы прессовали с KBr, и далее производилась съемка спектров поглощения.

Заключение к главе 2

Было проведено описание основных методик получения и модификации основных углеродных материалов (углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки, оксид графита, восстановленный оксид графита, терморасширенный графит, графитовые нанопластины) исследуемых в работе. Было приведено описание параметров высокоэнергетического измельчения и термической обработки нановолокнистых углеродных материалов. Были описаны методики получения и исследования нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов в их приложениях (композиты на базе эпоксидного олигомера, суперконденсаторы, газовые сенсоры). Были перечислены основные методы исследования физико-химических характеристик материалов, такие как

ПЭМ- и РЭМ-микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, КР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, титрования по методу Боэма и другие.

Глава 3. Исследование электрофизических свойств эпоксидных композиций на базе углеродных нановолокон и многостенных углеродных нанотрубок

Углеродные нановолокна и многостенные углеродные нанотрубки, описанные в данной главе, исследовали в качестве наполнителя эпоксидных композиционных материалов. Одним из основных применений таких композиций являются антистатические покрытия, которые рассеивают статический заряд и приводят к тому, что пыль на них не осаждается. Это важно для изготовления корпусов ответственных изделий, защите электроники от статического электричества и т.п. [244]. Для того чтобы полученные композиции использовались в данном приложении, важно поддерживать электрофизические свойства на определенном уровне. Например, удельная проводимость композиции должна находиться на уровне $10^6 - 10^9$ Ом (по различным данным) [245–247]. Поэтому важной задачей является исследование электрофизических характеристик композиций: диэлектрической проницаемости, электропроводности, тангенса угла диэлектрических потерь. Композиционные материалы на базе полимеров, наполненные углеродными наноматериалами, относятся к системам типа «проводник-диэлектрик», которые показывают перколяционный характер проводимости. С научной точки зрения важными вопросами являются исследования поведения электрофизических свойств системы с добавлением различных концентраций углеродного наполнителя, оценка влияния его обработки и способа приготовления композита на них.

3.1 Исследование электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна, которые получены методом ультразвукового диспергирования в эпоксидной смоле

Ультразвуковое диспергирование представляет собой один из достаточно популярных методов для улучшения распределения углеродных наноматериалов в полимерных матрицах. Поскольку большинство таких материалов хоть и имеют

наноструктуру, но представлены главным образом агрегированными частицами, то в полимерных матрицах они, как правило, очень сильно укрупняются и не дают возможности обеспечить достаточно высокий потенциал повышения ряда механических, термических и электрофизических характеристик. Ультразвук позволяет «разбивать» агрегированные частицы наполнителя непосредственно в матрице и поэтому его применение представляет научный и практический интерес для создания полимер-углеродных композиций.

Классической схемой является ультразвуковое диспергирование углеродных наноматериалов в полимерных матрицах с добавлением растворителя. Растворитель дает возможность вводить в него достаточно большое количество наполнителя и затем добавлять суспензию в матрицу. С технологической и экономической точек зрения такой подход является не совсем оптимальным, поскольку требуется удаление растворителя из системы перед отверждением, как это необходимо для системы на базе эпоксидных олигомеров, например.

В данном разделе был предложен один из методов диспергирования наполнителя непосредственно в эпоксидной смоле. Такой подход можно считать более «мягким» воздействием на наполнитель, поскольку вязкая система ЭС/УНВ или ЭС/УНТ препятствует сильному распространению акустических колебаний. Предполагается, что такой метод будет незначительно менять aspectное отношение L/D углеродного наполнителя (УНВ или УНТ) при условии, что нет необходимости в удалении растворителя из системы (solvent-free technique).

Кривые электропроводности и диэлектрической проницаемости композитов ЭС/НВУ-1 УЗС были получены в диапазоне 2,5–45 масс.% концентрации углеродных нановолокон со структурой вложенных конусов и показаны рисунке 3.1 (при $25 \pm 2^\circ\text{C}$).

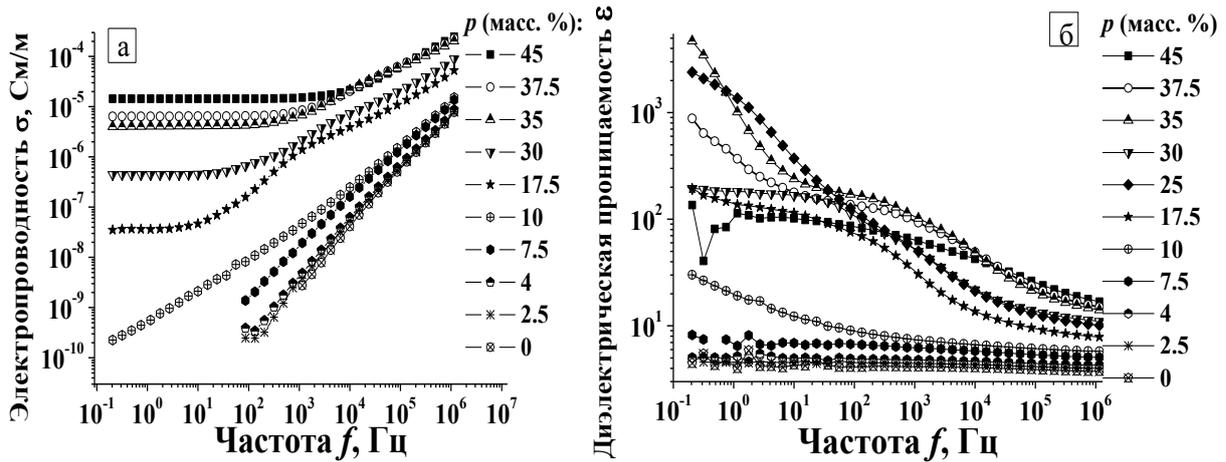


Рисунок 3.1 – Кривые концентрационной зависимости электрофизических свойств композитов ЭС/НВУ-1 УЗС

Проводимость композитов находилась в районе 10^{-5} – 10^{-11} См/м в зависимости от концентрации наполнителя и частоты переменного поля. Измерение проводимости композитов при малых концентрация наполнителя и $f < 1$ Гц было практически невозможно, поскольку сопротивление системы было достаточно высоким и чувствительность прибора при проводимости ниже 10^{-10} См/м была недостаточной. Поэтому данные для этого частотного диапазона не были отображены на рисунке 3.1. При сравнительно малой концентрации наполнителя $p < 2,5$ масс.% зависимости $\sigma(f)$ в двойных логарифмических координатах имеют форму близкую к линейной. Если количество наполнителя в матрице растет до $p > 17,5$ масс.%, то на кривых наблюдается участок с постоянной проводимостью, когда она не зависит от частоты. В классическом виде при $f \rightarrow 0$ проводимость композита не зависела от частоты, но начинала расти с определенного критического значения f_{ξ} . Данный эффект можно объяснить фрактальной природой распределения наполнителя в матрице, когда в объеме композиции возникают проводящие сети наполнителя, согласно теории перколяции. Значение f_{ξ} сильно связано с длиной корреляции системы. Рост проводимости при повышении частоты до уровня f_{ξ} и выше обусловлено снижением расстояния, которое сканируется носителями заряда. В классической интерпретации добавление большего количества наполнителя приводит к

уменьшению длины корреляции системы и f_{ξ} сдвигается в область повышенных частот [46,248].

Большой интерес представляет область концентраций $10 < p < 35$ масс.%, которую можно рассматривать в качестве перколяционного перехода. В отличие от большинства систем диэлектрик–проводник [249,250] сам перколяционный переход достаточно сильно размыт и выражен не так резко. Основываясь на том, что диэлектрическая проницаемость при $f \rightarrow 0$ принимает максимальное значение, то порог перколяции равен $p_c = 35$ масс.% [251]. При повышении частоты диэлектрическая проницаемость также росла и находилась в районе $\epsilon = 4-17$ (1 МГц). При низких частотах диэлектрическая проницаемость изменялась в пределах $\epsilon = 5-4600$ (0,1 Гц).

При концентрации наполнителя $p < 7,5$ масс.% ϵ композита практически не зависела от частоты, но уже при $p > 10$ масс.% на низкочастотных участках кривых можно видеть нелинейные участки повышенных значений диэлектрической проницаемости, что может указывать на вклад поляризационных процессов, связанных с введением УНВ в состав смолы. Данный вклад становится более существенным при еще большем повышении содержания наполнителя, что можно связать с преимущественным влиянием межфазной поляризации, с накоплением носителей заряда на границе раздела фаз матрица-наполнитель.

Для большинства систем типа «диэлектрик–проводник» электрофизические свойства подчиняются соотношениям $\sigma_c \sim \omega^x$ и $\epsilon_c \sim \omega^y$. В литературе поведение проводимости и диэлектрической проницаемости от частоты описывают, как: аномальная диффузия в пределах кластера и межкластерная поляризация (поляризационные эффекты между кластерами внутри перколяционной системы). Для аномальной диффузии внутри кластера $x = 0,58$, $y = 0,42$; для межкластерной поляризации показатели степени $x = 0,72$, $y = 0,28$ [45]. Показатели степени x и y для различных концентраций наполнителя приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения показателей степени в формулах (1.1) и (1.2) для системы ЭС/НВУ-1 УЗС

Концентрация наполнителя НВУ-1, масс.%	x	$\pm x$	y	$\pm y$	$x+y$
7,5	0,953	0,00927	0,0315	$5,85 \cdot 10^{-4}$	0,98
10	0,927	0,00794	0,035	0,0012	0,96
25	0,564	0,01032	0,266	0,01846	0,83
30	0,579	0,01256	0,252	0,01897	0,83
35	0,482	0,00633	0,354	0,01181	0,83

В области перколяционного перехода показатель степени x для электрической проводимости соответствует механизму аномальной диффузии внутри кластера, в то время как значения y были ближе к величинам характерным для межкластерной поляризации. Достаточно интересным фактом является то, что при $p > 25$ масс.% $(x+y) \approx 0,83$. На основании полученных значений можно сделать вывод, что электрофизические свойства композита ЭС/НВУ-1 соответствуют неуниверсальной перколяционной проводимости: это указывает на некоторое отклонение системы от классического перколяционного.

Сонног и соавторы [46] предполагали, что если экспериментальные данные можно описать выражением $\log(\sigma_{DC}) \sim \phi^{-1/3}$ (ϕ – объемная доля наполнителя), то в перенос заряда в композитах вносит значительный вклад туннелирование. Для полученных экспериментальных данных композиций ЭС/НВУ-1 УЗС характерна следующая зависимость проводимости системы на постоянном токе от объемного содержания наполнителя в эпоксидной матрице $\log(\sigma_{DC}) \sim \phi^{1/2}$ (рисунок 3.2). Таким образом, не всегда поведение реальных систем на базе УНВ можно описать некоторыми соотношениями, поскольку есть определенное отклонение от идеального распределения включений наполнителя в матрице.

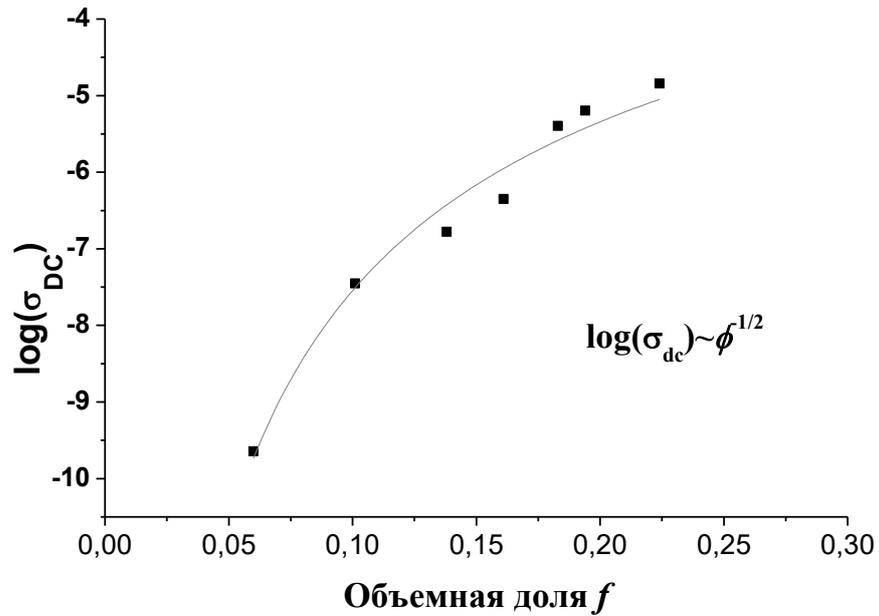


Рисунок 3.2 – Зависимость проводимости на постоянном токе σ_{DC} от объемной доли наполнителя (линия – аппроксимирующая кривая степенной функции $y=a \cdot x^b$)

3.2 Электрофизические свойства композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна, полученных методом механического перемешивания в эпоксидной смоле

В данном разделе было рассмотрено поведение электрофизических свойств системы ЭС/НВУ-1, которая была приготовлена с использованием механического перемешивания мешалкой, но без растворителя. Зависимости $\sigma(f)$ и $\varepsilon(f)$ при комнатной температуре для композиции ЭС/НВУ-1 ПС показаны на рисунке 3.3.

Поскольку метод ПС является несколько более щадящим по отношению к L/D наполнителя и его размеру частиц по сравнению с ультразвуком, то следует ожидать несколько другие значения электрофизических свойств. Однако фактически они незначительно отличались от систем ЭС/НВУ-1 УЗС (таблица 3.2).

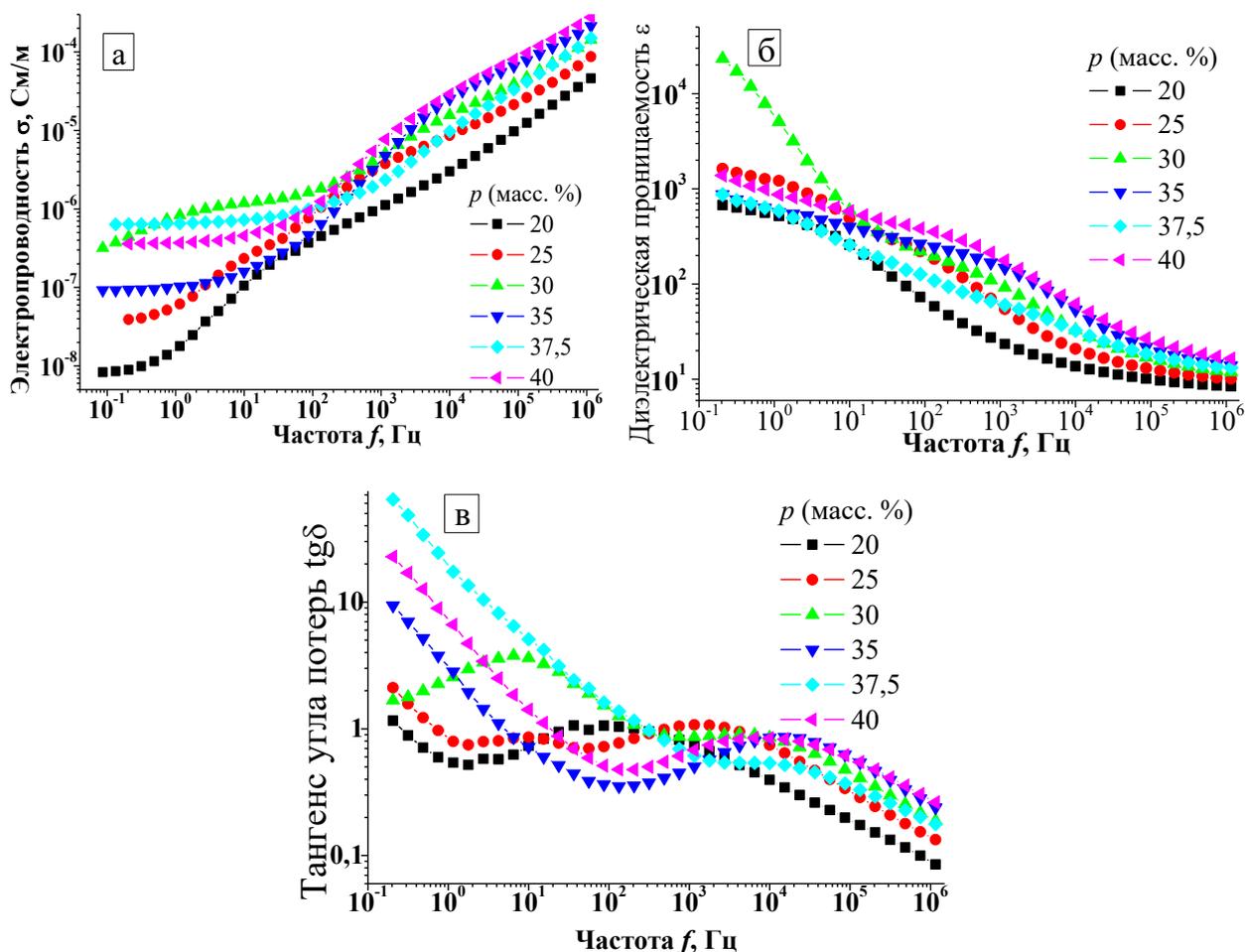


Рисунок 3.3 – Электрофизические свойства композитов ЭС/НВУ-1 ПС в зависимости от концентрации наполнителя

Таблица 3.2 – Электрофизические свойства композитов, которые получены разными методами при некоторых ключевых частотах в зависимости от концентрации наполнителя

Концентрация наполнителя НВУ-1, масс. %	Проводимость, См/м				Диэлектрическая проницаемость			
	ЭС/НВУ-1 ПС		ЭС/НВУ-1 УЗС		ЭС/НВУ-1 ПС		ЭС/НВУ-1 УЗС	
	0,2 Гц	1,15 МГц	0,2 Гц	1,15 МГц	0,2 Гц	1,15 МГц	0,2 Гц	1,15 МГц
25	$3,9 \cdot 10^{-8}$	$8,69 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-5}$	1625	10	2390	10

30	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-5}$	23300	12	195	11
35	$9,35 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-4}$	875	14	4684	14

Если рассматривать порог перколяции системы ЭС/НВУ-1 ПС, то он был на 5 масс.% выше по сравнению с композитами, где использовали ультразвук и составил $p_c=30$ масс.%. Среди всего частотного диапазона значительный интерес представляет низкочастотный участок $\sigma(f)$. Присутствие плато σ_ξ при $f \rightarrow 0$ наблюдалось, начиная с $p=20$ масс.%. При этом в области перколяционного перехода $25 < p < 35$ на зависимостях $\sigma(f)$ отсутствовало «плато», а при $p > 35$ масс.% участок σ_ξ опять появляется. Повышение концентрации выше 35 масс.% уже приводило к снижению низкочастотной проводимости композита. Высокочастотная проводимость и диэлектрическая проницаемость композитов возрастала с повышением концентрации наполнителя. Таким образом, можно сказать, что зависимость $\sigma(p)$ носит «псевдоперколяционный» характер, аналогичный методике УЗС. Показатели степени в скейлинговых перколяционных уравнениях (1.1) и (1.2) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Показатели степени в формулах (1.1) и (1.2)

Концентрация наполнителя, масс.%	x	$\pm x$	y	$\pm y$	$x+y$
20	0,59	0,00348	0,165	0,01	0,755
25	0,52	0,0086	0,31	0,024	0,83
30	0,49	0,00553	0,40	0,019	0,89
35	0,46	0,00684	0,44	0,013	0,9
40	0,48	0,00406	0,44	0,014	0,92

Можно сказать, что система ЭС/НВУ-1 ПС по значениям показателя степени x для проводимости в области $p < 25$ масс.% была ближе к механизму

аномальной диффузии внутри кластера. Повышение концентрации вызывало снижение этих значений. При $p > 30$ масс.% у сильно приближались к величинам, которые соответствуют аномальной диффузии внутри кластера. Рост концентрации наполнителя вызывал повышение суммы показателей степени $x+y$ и при $p > 25$ масс.% $(x+y) \approx 0,83-0,92$. Таким образом, при использовании данного метода приготовления композита тоже имеют место отклонения от классического перколяционного поведения системы, аналогичные системе ЭС/НВУ-1 УЗС.

3.3 Различные методы приготовления композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна и их роль в формировании электрофизических свойств в области малых концентраций наполнителя

Каждый метод приготовления композитов на базе углеродных нановолокон обладает своей интенсивностью воздействия и соответственно в различной степени влияет на наполнитель. Главным образом, важной характеристикой является L/D нановолокон, но для гранулированного материала, как например НВУ-1, где гранулы являются достаточно плотными, большую важность играет так же размер частиц. Считается, что ультразвуковое диспергирование или интенсивное механическое перемешивание снижает L/D УНВ. С одной стороны это крайне нежелательно для некоторых механических характеристик, с другой стороны, равномерность распределения наполнителя в матрице улучшается. Ультразвук значительно сильнее влияет на дефектность УНВ по сравнению с механическим перемешиванием. Увеличение дефектности вызывает снижение проводимости углеродного наполнителя, и, следовательно, чем «агрессивней» воздействие на УНВ в процессе формирования композита, тем меньше проводимость каждого отдельного нановолокна в матрице. Зависимость электрофизических свойств композитов ЭС/НВУ-1 при малой концентрации наполнителя ($p=10$ масс.%) показаны на рисунке 3.4.

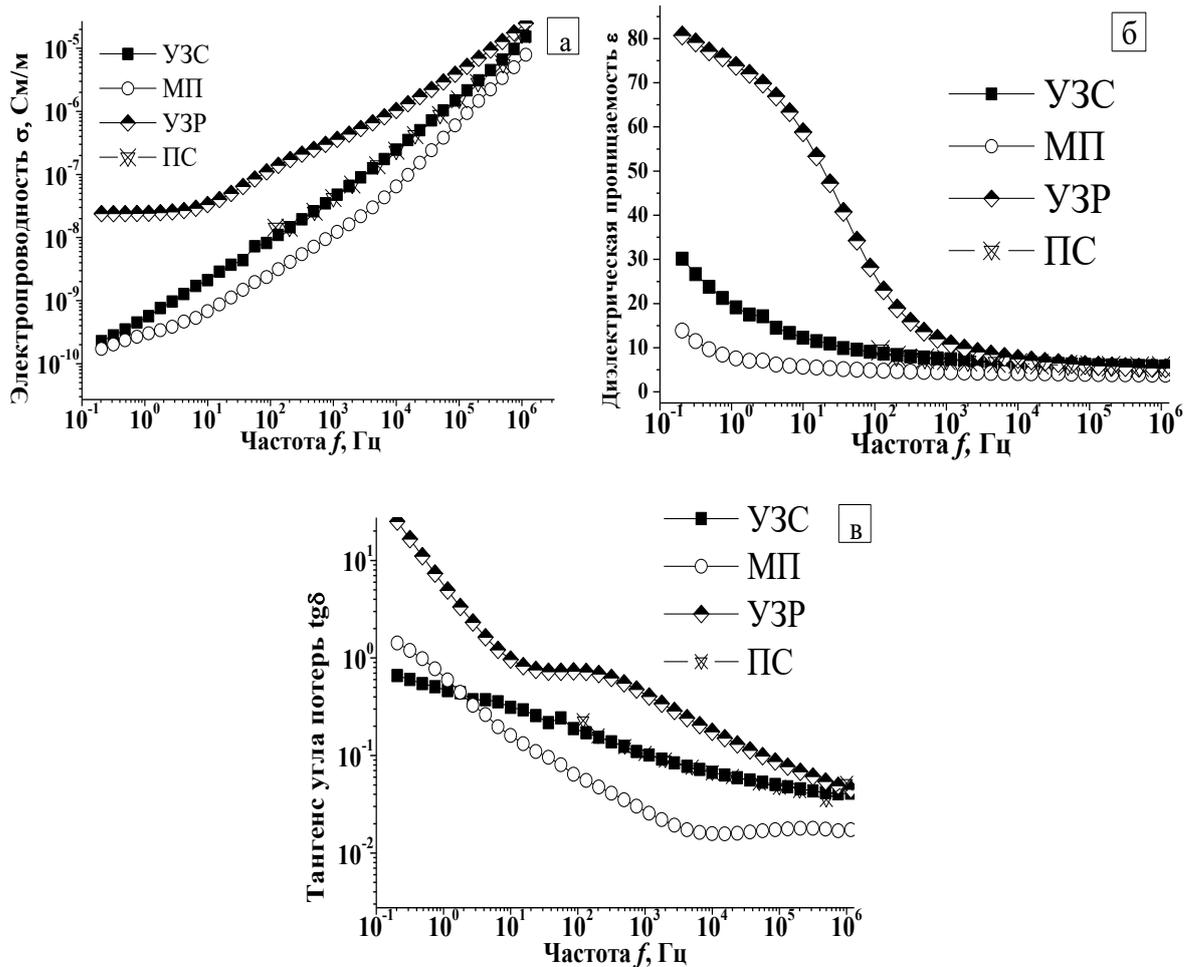


Рисунок 3.4 – Влияние методики приготовления композитов ЭС/НВУ-1 на электрофизические свойства (а – электропроводность, б – диэлектрическая проницаемость, в – тангенс угла диэлектрических потерь) при малых концентрациях наполнителя ниже порога перколяции ($p=10$ масс.%)

Среди рассмотренных методов наиболее высокой проводимостью обладал образец, который был получен УЗ–диспергированием НВУ-1 в растворителе. Кривая $\sigma(f)$ ЭС/НВУ-1 УЗР уже при $p=10$ масс.% имела участок σ_{ξ} , который не зависел от частоты. Наличие релаксации в диапазоне 100–1000 Гц отражается в виде пика низкой интенсивности на кривой $\text{tg}\delta(f)$ в районе $\sim 85\text{--}100$ Гц. Помимо проводимости значения диэлектрической проницаемости образца были выше по сравнению с остальными.

Можно отметить, что ультразвуковые колебания вызывают дробление агрегированных частиц УНВ и поверхность контакта между фазами повышается,

что может отразиться на диэлектрической проницаемости. В особенности данный эффект выражен при низких частотах. Высокочастотная диэлектрическая проницаемость так же повышалась (в частности, с $\epsilon_{МП}=3,9$ до $\epsilon_{УЗР}=5,8$ при $f=1$ МГц). Использование растворителя (образец УЗР) более благотворно влияет на электрофизические характеристики композитов, что видно на всех кривых, показанных на рисунке 3.4.

В то же время, нельзя исключать и применение ультразвука при получении композитов, но без использования растворителя. Такой метод воздействия можно условно отнести к более щадящим, поскольку вязкость ЭС выше по сравнению с системой ЭС-ацетон и закономерно первая обладает большим акустическим сопротивлением. Поэтому размер агрегатов УНВ претерпевает меньшие изменения. Повышение диэлектрической проницаемости композита в области низких частот у композита ЭС/НВУ-1 УЗС более низкое по сравнению с композицией ЭС/НВУ-1 УЗР. При этом зависимость $\sigma(f)$ ЭС/НВУ-1 УЗС в двойных логарифмических координатах является практически линейной.

Образцы, полученные методами механического перемешивания и ультразвукового диспергирования в ЭС (ЭС/НВУ-1 ПС, ЭС/НВУ-1 УЗС, соответственно) показали практически близкие электрофизические свойства при малой концентрации УНВ. Это может свидетельствовать, что распределение наполнителя в матрице у этих двух систем близкое. Метод получения ЭС/НВУ-1 МП является самым малоинтенсивным и закономерно электрофизические свойства такой системы самые низкие.

3.4 Различные методы приготовления композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна и их роль в формировании электрофизических свойств в области повышенных концентраций наполнителя

При повышенных концентрациях наполнителя ($p > 25$ масс.%), можно наблюдать совершенно другие зависимости в отличие от данных, полученных в предыдущем разделе. Наиболее высокой проводимостью обладали образцы,

которые получали УЗ-диспергированием в эпоксидной смоле. При этом повышение концентрации наполнителя приводит к более сильным различиям в электрофизических свойствах композиций по сравнению с данными предыдущего раздела.

Кривые зависимости электрофизических свойств композитов ЭС/НВУ-1 в зависимости от методики приготовления образцов при повышенной концентрации наполнителя ($p=37,5$ масс.%) представлены на рисунке 3.5. Критическая частота f_{ξ} существенно меняется. Образец ЭС/НВУ-1 УЗС показывает точку f_{ξ} в районе ~ 200 Гц. Применение механического перемешивания приводит к снижению этой величины до ~ 20 Гц. Композит ЭС/НВУ-1 УЗР показал смещение f_{ξ} в область $f < 10^{-1}$ Гц. Участок, на котором проводимость не меняется с частотой, находился вне границ чувствительности измерительного прибора.

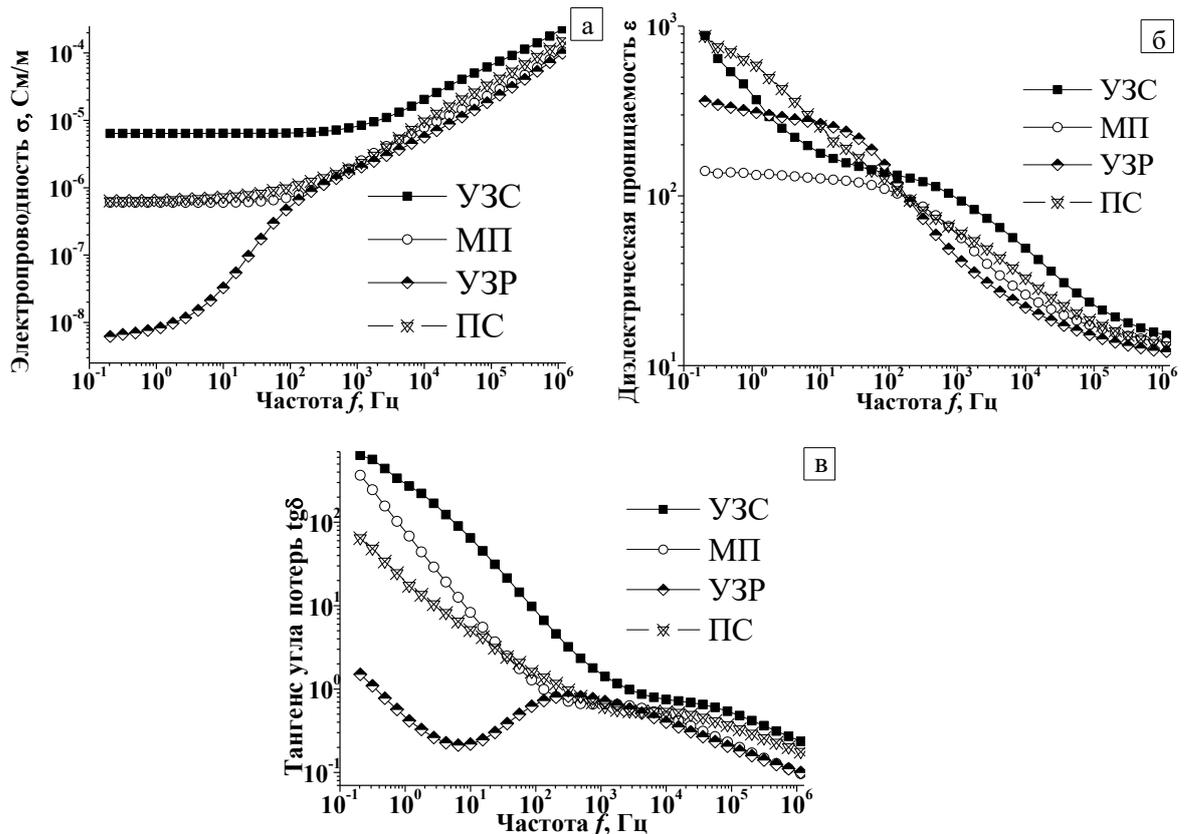


Рисунок 3.5 –Влияние методики приготовления композитов ЭС/НВУ-1 на электрофизические свойства при концентрации выше порога перколяции ($p=37,5$ масс.%)

Согласно рисунку 3.5, электрофизические характеристики системы при 37,5 масс.% НВУ-1 менялись в ряду методик УЗС > МП > ПС > УЗР. Различия в поведении систем в зависимости от концентрации наполнителя может быть связано с формированием своего собственного значения порога перколяции каждым из методов и закономерно, зависимость электрофизических свойств от концентрации НВУ-1 у всех собственная. Именно поэтому вышеуказанный ряд будет другим для концентрации наполнителя, например, менее 10 масс.%. Сравнительно невысокие электрофизические свойства композиции ЭС/НВУ-1 УЗР, полученной с использованием ультразвукового диспергирования в растворителе, можно объяснить тем, что объемная доля наполнителя в матрице сравнительно высока, порог перколяции пройден и любое энергетическое воздействие на включения нановолокнистого углерода может разрушить проводящую сеть частиц. В то же время наилучшая эффективность метода УЗ-диспергирования в ЭС, обусловлена тем, что L/D нановолокон и размер частиц НВУ-1 при обработке практически не изменялись в силу большого акустического сопротивления смеси ЭС-НВУ-1 по сравнению с системой ЭС-НВУ-1-ацетон.

Если рассматривать поведение диэлектрической проницаемости, то при частотах $f=10^2-10^6$ Гц она вела себя аналогично проводимости, снижалась в ряду УЗС > МП > ПС > УЗР и изменялась от $\epsilon_{УЗР}=12$ до $\epsilon_{УЗС}=15$ (при $f=1$ МГц). Достаточно интересным является наличие характерного пика на кривых $\text{tg}\delta(f)$ образца ЭС/НВУ-1 УЗР при $\sim 2 \cdot 10^2$ Гц. Данный пик можно наблюдать на всех образцах УЗР, которые были получены с помощью ультразвука, и это связано с особенностями воздействия ультразвука на дисперсные включения наполнителя. При этом повышение концентрации наполнителя приводит к снижению времени релаксации τ_p .

Для того чтобы показать насколько сильно влияние методики приготовления при разных концентрациях НВУ-1, на рисунке 3.6 показаны кривые $\sigma(f)$ для композиций, которые содержат 37,5 и 45 масс.% НВУ-1 и были приготовлены методами УЗС и УЗР.

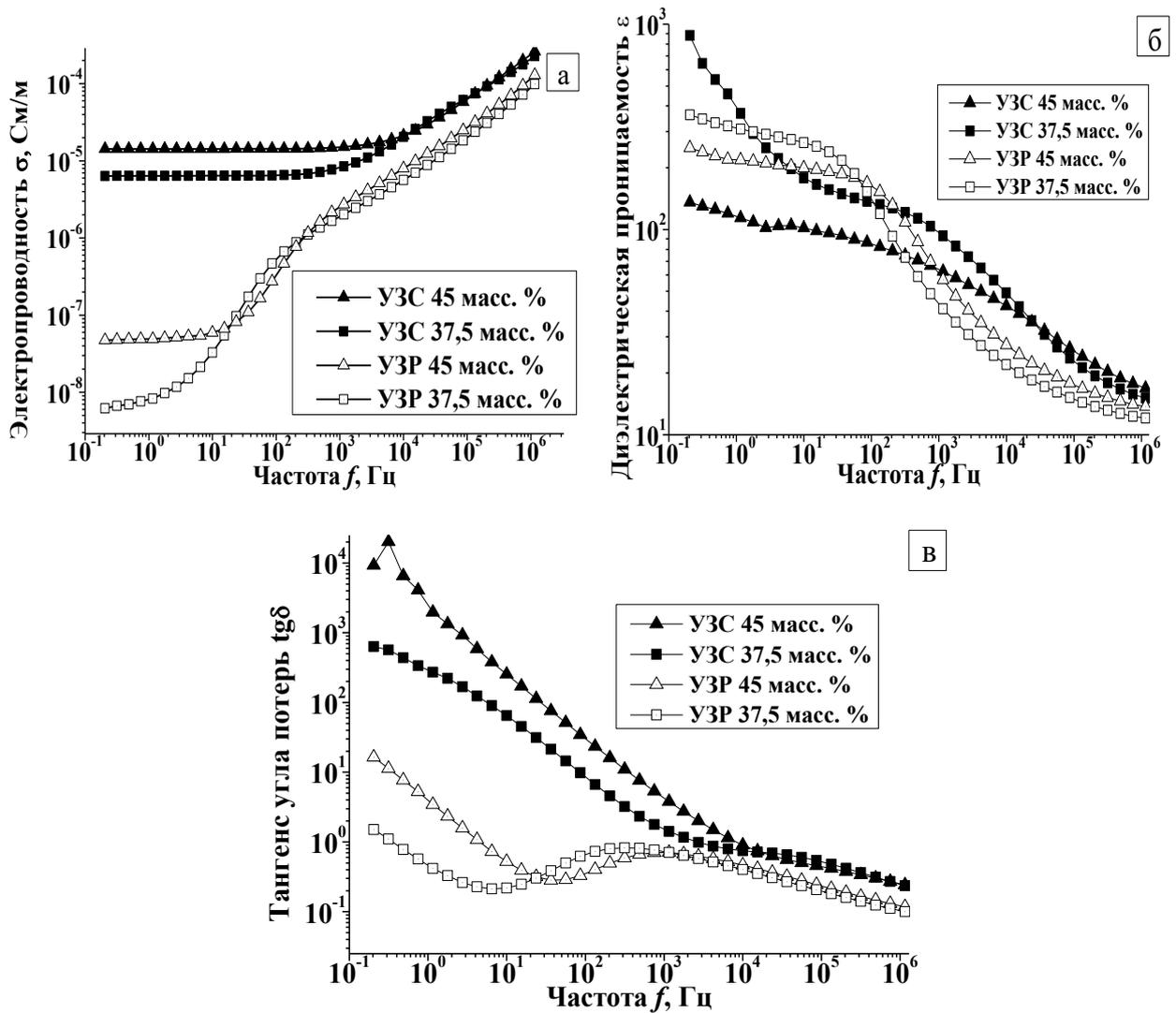


Рисунок 3.6 – Влияние методик приготовления композитов ЭС/НВУ-1 УЗР и УЗС в области повышенных концентраций наполнителя

Как видно, повышение концентрации наполнителя даже близко к максимально критической оставляет общие тенденции изменения электрофизических свойств. Рост концентрации наполнителя вызывает сдвиг f_{ξ} в область повышенных частот на незначительную величину ~ 10 Гц для метода УЗС. При этом в образцах, полученных ультразвуковым диспергированием в ацетоне, данный сдвиг ξ более сильный, но не более 100 Гц. Интересно, что сдвиг этой критической частоты f_{ξ} при $p=45$ масс.% приводит к некоторому повышению электрофизических свойств, но это повышение ниже по сравнению с образцом $p=37,5$ масс.% в области 10–200 Гц. Использование данного сдвига f_{ξ} позволяет

реализовать некоторый эффект «опережения», когда при низких частотах разрыв между электрофизическими свойствами системы более высок, а при повышении частоты выше 10 Гц – 1 кГц наблюдалось некоторое опережение, когда образец, содержащий меньшую концентрацию (37,5 масс.%) показывает свойства выше (45 масс.%). Диэлектрическая проницаемость композитов показала себя аналогичным образом, что и $\sigma(f)$. Применение ультразвукового диспергирования в эпоксидной смоле ведет к повышению высокочастотной диэлектрической проницаемости в 1,5 раза. В то же время, для низкочастотной области изменения диэлектрической проницаемости более значительно.

Таким образом, обе рассмотренные методики получения образца УЗС и УЗР вызывают изменение порога перколяции композитов. Высокие электрофизические свойства системы при повышении концентрации наполнителя могут быть достигнуты и при меньших его концентрациях за счет правильного выбора способа диспергирования и учета частоты f_{ξ} и порога перколяции.

3.5 Влияние продолжительности ультразвукового диспергирования углеродных нановолокон в эпоксидной смоле на электрофизические свойства композитов

Поскольку ультразвуковое диспергирование может использоваться для получения эпоксидных композиций на базе углеродных нановолокон, важным является вопрос изучения роли ультразвукового диспергирования в формировании электрофизических характеристик композитов. Зависимости электрофизических свойств композиции ЭС/НВУ-1 от продолжительности ультразвукового диспергирования наполнителя в ЭС показаны на рисунке 3.7. Для сравнения, свойства оценивали при концентрации наполнителя ниже порога перколяции (10 масс.%).

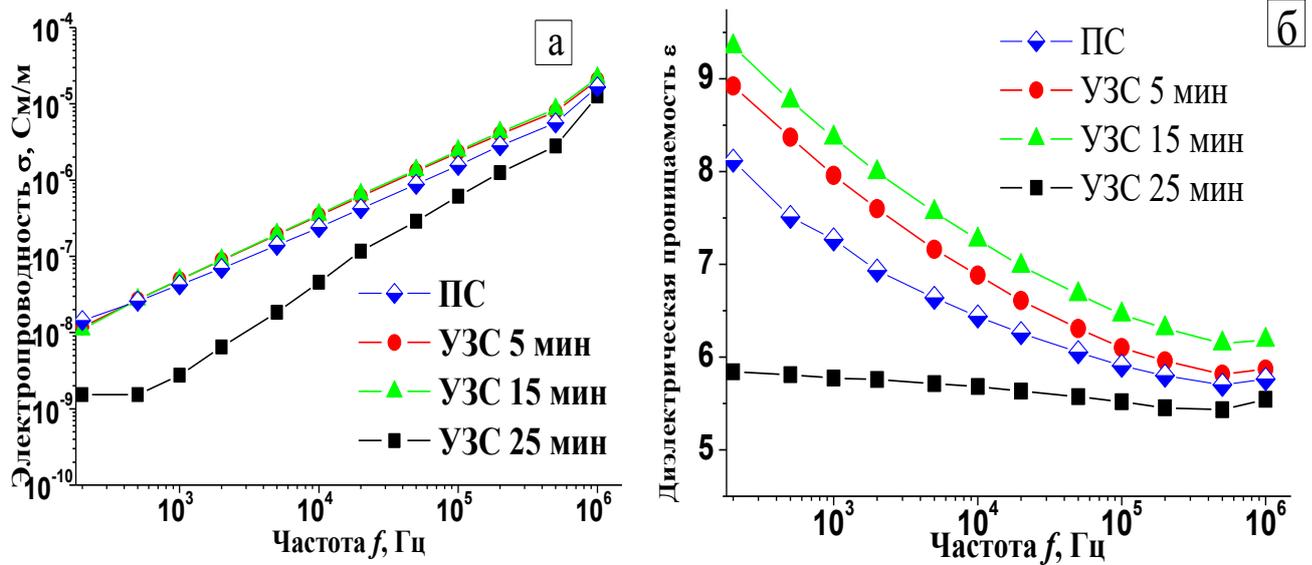


Рисунок 3.7 – Электрофизические свойства композитов ЭС/НВУ-1 в зависимости от продолжительности УЗ-диспергирования наполнителя в ЭС ($p=10$ масс.%)

На основании полученных данных можно отметить, что ниже порога перколяции повысить электрофизические свойства композитов при использовании различных времен озвучивания ультразвуком наполнителя в ЭС не представляется возможным. Однако все же ультразвуковое диспергирование оказывает воздействие на электрофизические свойства композитов. Так электрическая проводимость менялась незначительно при временах обработки 5–15 мин и далее ухудшалась при 25 мин. Зависимости диэлектрической проницаемости имели похожий вид, когда значения снижались при озвучивании в течение 25 мин. В общем виде, применение степенной зависимости $\epsilon \sim f^y$ для описания диэлектрической проницаемости показало, что с ростом продолжительности озвучивания показатель степени y возрастает до $5,415 \cdot 10^{-2}$ (таблица 3.4) и с дальнейшим ростом времени падает до $0,853 \cdot 10^{-2}$. Такое падение приводит к снижению низкочастотной проводимости системы ЭС/НВУ-1 УЗС 25 мин 6–8 раз, а высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ падает до 5.

Таблица 3.4 – Значение показателя степени в выражении $\varepsilon \sim f^y$

Обозначение образца	Показатель степени y , $\cdot 10^{-2}$
ПС	4,25
УЗС 5 мин	5,415
УЗС 15 мин	5,282
УЗС 25 мин	0,853

Таким образом, при относительно малых продолжительностях воздействия ультразвука (постоянная удельная мощность – 18 Вт/см³) низкочастотная диэлектрическая проницаемость возрастает благодаря сокращению длины нановолокон и закономерно размеров включений УНВ в матрице. Превышение некоторого критического значения ($\tau > 15$ мин) приводит к еще большему увеличению расстояния между ближайшими включениями наполнителя и закономерно вызывает падение электрофизических характеристик.

3.6 Описание электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна на постоянном токе

Важным для предсказания электрофизических характеристик композитов на базе углеродных нановолокон является определение параметров, характеризующих систему диэлектрик-проводник с точки зрения теории перколяции. В том числе оно важно для предсказания электрофизических свойств при определенной концентрации наполнителя на основании полученных зависимостей электрической проводимости и диэлектрической проницаемости от частоты (на переменном токе). Можно представить комплексную проводимость наполнителя σ_f^* и матрицы σ_m^* , как величину, включающую собственные проводимости σ_f , σ_m и диэлектрические проницаемости ε_f , ε_m (3.1), (3.2) наполнителя (f – filler) и матрицы (m – matrix).

$$\sigma_f^* = \sigma_f + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_f, \quad (3.1)$$

$$\sigma_m^* = \sigma_m + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_m, \quad (3.2)$$

При $f \rightarrow 0$, на постоянном токе проводимость обусловлена только величиной σ_{DC} , поскольку мнимая часть в уравнения (3.1) и (3.2) не вносит вклад. Таким образом, только действительная проводимость будет вносить вклад на постоянном токе. Применение различных уравнений на базе теории эффективной среды и теории перколяции позволяло описывать экспериментальные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости композитов ЭС/НВУ-1 (рисунок 3.8).

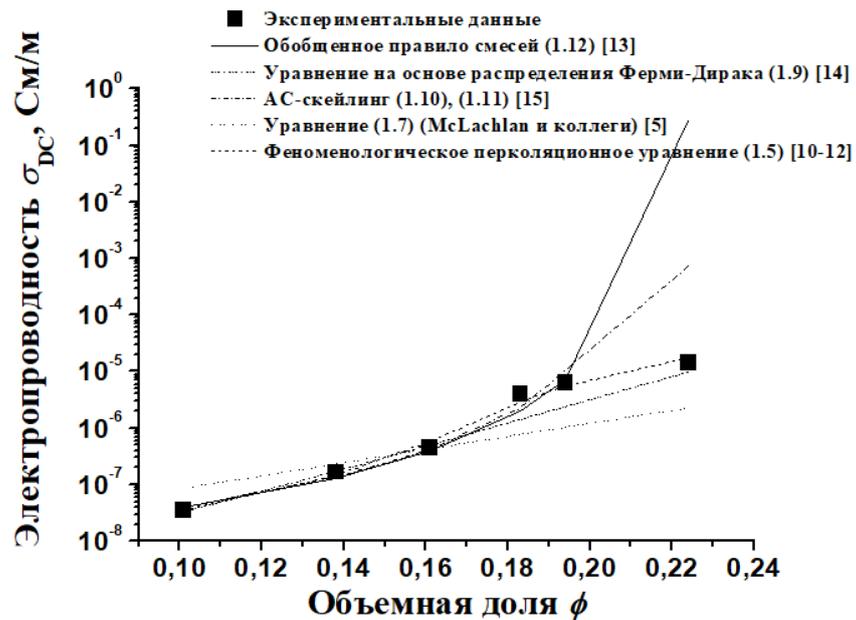


Рисунок 3.8 – Экспериментальные и теоретические зависимости проводимости композитов σ_{DC} ЭС/НВУ-1 УЗС от объемной доли наполнителя

Основные значения параметров, при которых достигалась наилучшая сходимость между полученными экспериментальными данными и теоретическими зависимостями в диапазоне объемных концентраций наполнителя $\phi=0,1-0,224$, представлены в таблице 3.5. Предельное объемное содержание наполнителя $\phi=0,224$ было выбрано экспериментально, как значение, при котором удается получить качественный образец однородного состава и правильной формы. Выше этого значения углеродной составляющей в образце значительно больше, чем матрицы и визуально частицы наполнителя не полностью «обволакиваются» эпоксидной смолой. Наилучшие результаты по описанию

электрической проводимости на постоянном токе были получены на базе феноменологического перколяционного уравнения (1.5), обобщенного правила смесей (1.12) и АС-(здесь имеется в виду АС – англ. переменный ток) скейлинга (1.10).

Таблица 3.5 – Основные параметры уравнений, которые использовались для описания зависимости проводимости от объемной доли наполнителя $\sigma_{DC}(\phi)$

Феноменологическое перколяционное уравнение (1.5) [252–254]	Обобщенное правило смесей (1.12) [51]	Уравнение на основе распределения Ферми-Дирака (1.9) [52]	АС-скейлинг (1.10), (1.11) [47]	Уравнение (1.7) (McLachlan и коллеги) [5]
$s=2,45,$ $t=1,5$ $\phi_c=0,183$ $\sigma_f=1,2 \cdot 10^{-3}$ См/м $\sigma_m=5 \cdot 10^{-9}$ См/м	$\alpha_1=-0,22$ $\alpha_2=0,7$ $\sigma_f=1 \cdot 10^{-2}$ См/м $\sigma_m=9 \cdot 10^{-9}$ См/м	$b=0,8$ $\phi_c=0,183$ $\sigma_f=2 \cdot 10^{-1}$ См/м $\sigma_m=1 \cdot 10^{-11}$ См/м	$\phi_c=0,21$ $s=2,9$ $\sigma_f=2 \cdot 10^{-1}$ См/м $\sigma_m=0,6 \cdot 10^{-8}$ См/м	$\phi_c=0,183$ $s=0,01$ $\sigma_f=2 \cdot 10^{-3}$ См/м $\sigma_m=0,6 \cdot 10^{-8}$ См/м

Можно отметить, что наилучшим образом электрическая проводимость описывается при содержаниях наполнителя ниже порога перколяции $\phi=0,1-0,194$. В области перколяционного перехода возникает рост расхождения между экспериментальными и теоретическими данными.

3.7 Описание электрофизических свойств композитов эпоксидная смола/углеродные нановолокна на переменном токе

Более сложной задачей является описание электрофизических свойств композитов на базе углеродных нановолокон и эпоксидного олигомера при

сравнительно широком диапазоне объемных содержаний наполнителя $\sigma(\phi), \varepsilon(\phi)$ и при различной частоте $\sigma(f), \varepsilon(f)$. Электрофизические свойства композитов описывались с помощью перколяционного уравнения (1.5) [252–254] и обобщенного правила смесей [51]. В общем виде, в комплексную проводимость композита σ^*_c включаются комплексные проводимости его компонентов: матрицы σ^*_m и наполнителя σ^*_f . Если подставить комплексные проводимости матрицы и наполнителя в вышеуказанные уравнения, то можно получить зависимости $\sigma(\phi, f)$ и $\varepsilon(\phi, f)$. На рисунке 3.9 показано сравнение экспериментальных зависимостей $\sigma(\phi, f)$ и $\varepsilon(\phi, f)$ для системы ЭС/НВУ-1 с теоретическими, которые были получены с использованием феноменологического перколяционного уравнения (1.5) [252–254].

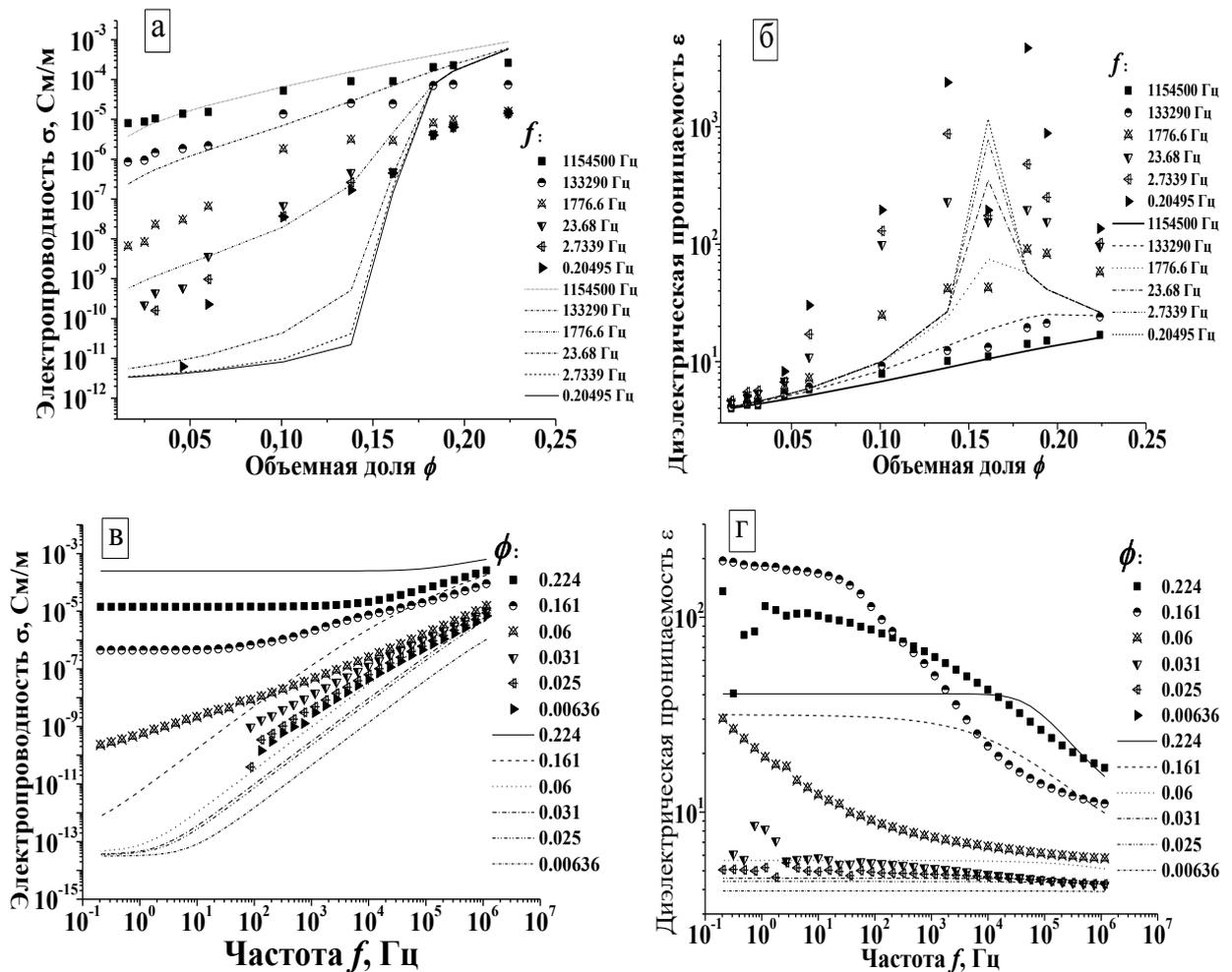


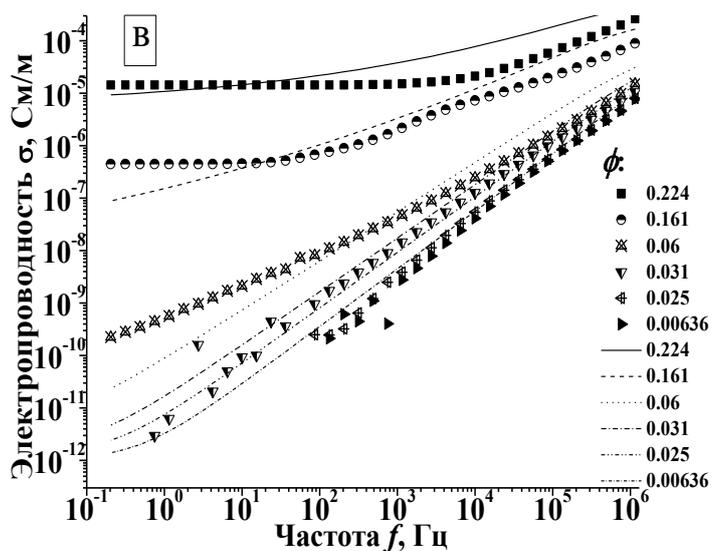
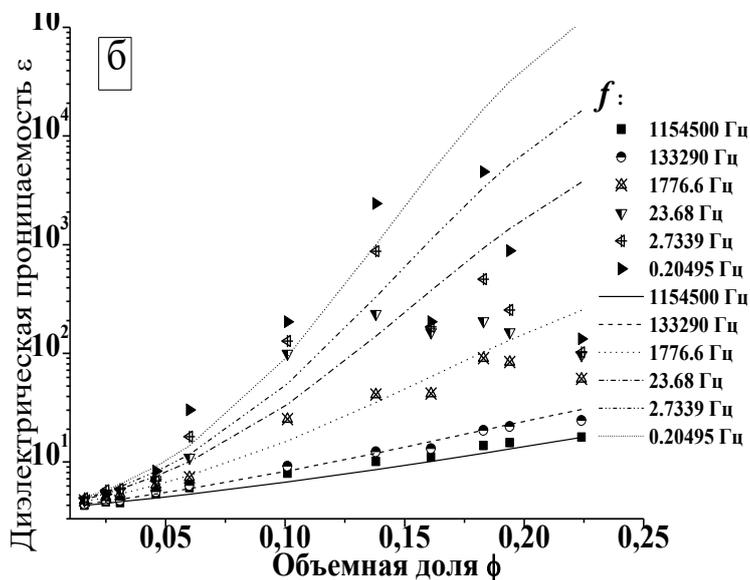
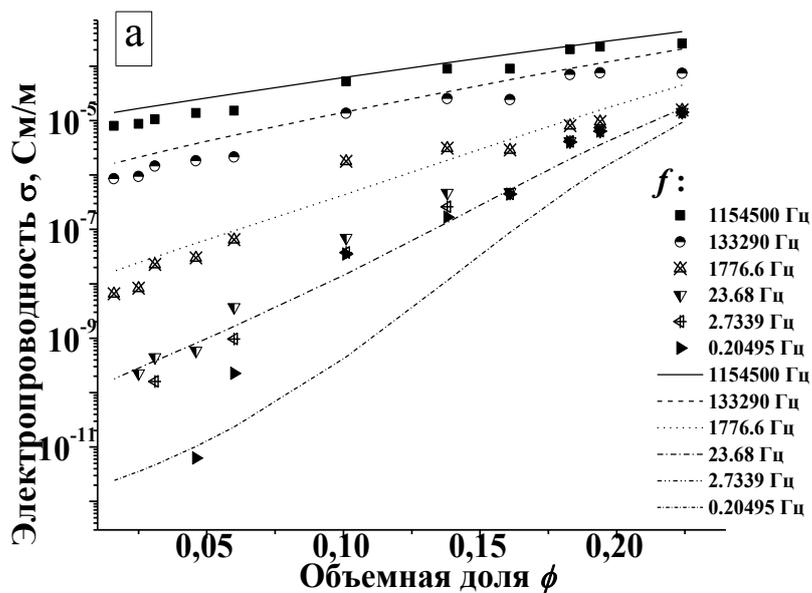
Рисунок 3.9 – Экспериментальные зависимости электрофизических свойств $\sigma(\phi, f)$, $\varepsilon(\phi, f)$ и их сравнение с теоретическими, полученными на основе

феноменологического перколяционного уравнения (1.5) [252–254] (линия – теоретические данные)

Наилучшие результаты с точки зрения сходимости были получены при: $\sigma_m=3 \cdot 10^{-14}$ См/м, $\sigma_f=1 \cdot 10^{-1}$ См/м, $\varepsilon_m=3,8$, $\varepsilon_f=400$. Показатели степени в уравнении составили $t=2$ и $s=1$. Расчет константы A проводили с учетом порога перколяции $\phi_c=0,183$ и это значение составило 4,464. Наилучшее описание экспериментальных данных было достигнуто в области частот $f > 100$ кГц и концентраций $\phi=0,05–0,138$. Было установлено, что релаксационный процесс на низкой частоте, который можно отнести к вкладу межфазной поляризации, недостаточно хорошо описывается вышеуказанным уравнением. Участок на кривой проводимости $\sigma(f)$, который не зависит от частоты σ_ξ , так же не подвергался качественному описанию.

Экспериментальные данные показывают резкое увеличение диэлектрической проницаемости в области перехода через порог перколяции, что сопровождается повышением диэлектрической проницаемости ε в области низких частот. Теоретические зависимости при этом меняются более плавно и характерный очень интенсивный максимум отсутствует. При этом если рассматривать значения констант в уравнении, то диэлектрическая проницаемость второго компонента, наполнителя, в нем равна $\varepsilon_f=400$, и это значение очень трудно физически интерпретировать.

Обобщенное правило смесей (1.12) так же использовали для описания экспериментальных данных. Наилучшая сходимость была достигнута при: $\sigma_m=3 \cdot 10^{-14}$ См/м, $\sigma_f=3 \cdot 10^{-2}$ См/м, $\varepsilon_m=3,7$ и $\varepsilon_f=400$. В уравнении присутствуют показатели степени α_1 и α_2 , характеризующие соединение между фазами (матрица, наполнитель) и данные величины составляли α_1 и α_2 составляли -0,05 и 0,95, соответственно (рисунок 3.10).



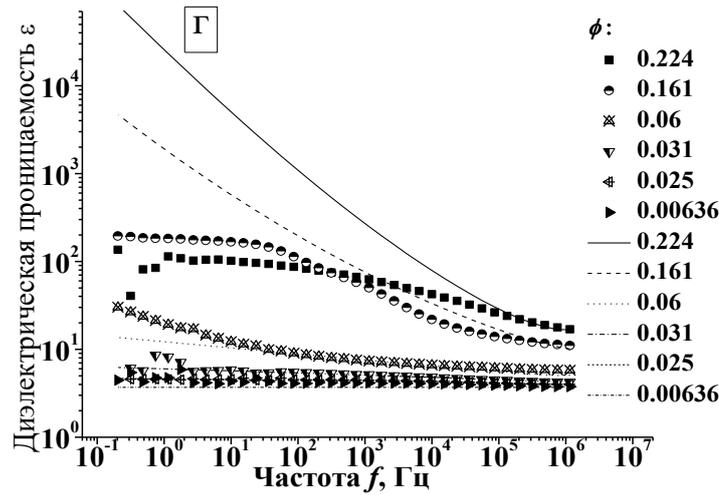


Рисунок 3.10 – Экспериментальные зависимости электрофизических свойств $\sigma(\phi, f)$, $\varepsilon(\phi, f)$ и их сравнение с теоретическими, полученными на основе обобщенного правила смесей [51] (линия – теоретические данные)

Было установлено, что кривые $\sigma(\phi, f)$ хорошо описывались при $f > 1$ кГц и $\phi = 0-0,161$. При снижении частоты ниже 1 кГц на кривых наблюдалось сильное расхождение. В отличие от проводимости диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\phi, f)$ наиболее хорошо описывалась в другом диапазоне: $f > 1$ кГц и $\phi = 0-0,101$. Данный диапазон был значительно шире по сравнению с феноменологическим перколяционным уравнением. В то же время общей с феноменологическим перколяционным уравнением особенностью является отсутствие пика диэлектрической проницаемости, который соответствует порогу перколяции, при низких частотах и $\phi_c = 0,183$. Согласно значениям, где наблюдали наилучшую сходимость, по кривым $\varepsilon(f)$ порог перколяции составил $\phi \sim 0,35-0,4$. Существенные расхождения наблюдались по диэлектрической проницаемости (более 10 %) при $f < 120$ Гц, что было связано с вкладом поляризационных процессов. В результате, диэлектрическая проницаемость удовлетворительно описывалась обобщенным уравнением смесей (1.12) при $f > 120$ Гц и $\phi = 0-0,101$ с точностью $\pm 5\%$. Резюмируя вышесказанное можно отметить, что обобщенное правило смесей хорошо подходило для описания кривых $\varepsilon(\phi, f)$ и $\sigma(\phi, f)$ при частоте $f > 1$ кГц и объемном содержании наполнителя $\phi < 0,161$ (для проводимости). Для диэлектрической

проницаемости частотный диапазон оставался тем же, но описание хорошо производилось при $\phi < 0,101$. По аналогии с феноменологическим перколяционным уравнением, высокие теоретические значения диэлектрической проницаемости наполнителя ϵ_f и его низкая проводимость σ_f также наблюдались в случае использования обобщенного правила смесей. Это вызывало некоторый интерес, так как значения сильно отличались от собственных характеристик УНВ. Например, теоретическая проводимость УНВ несколько ниже, чем экспериментально полученное значение $\sigma_f = 665$ См/м. Объяснение этому может быть дано на основании ПЭМ-снимков, которые указывают на определенное специфическое распределение УНВ в матрице (рисунок 3.11). В частности, УНВ в матрице представлены преимущественно агрегатами, а не индивидуальными нановолокнами.

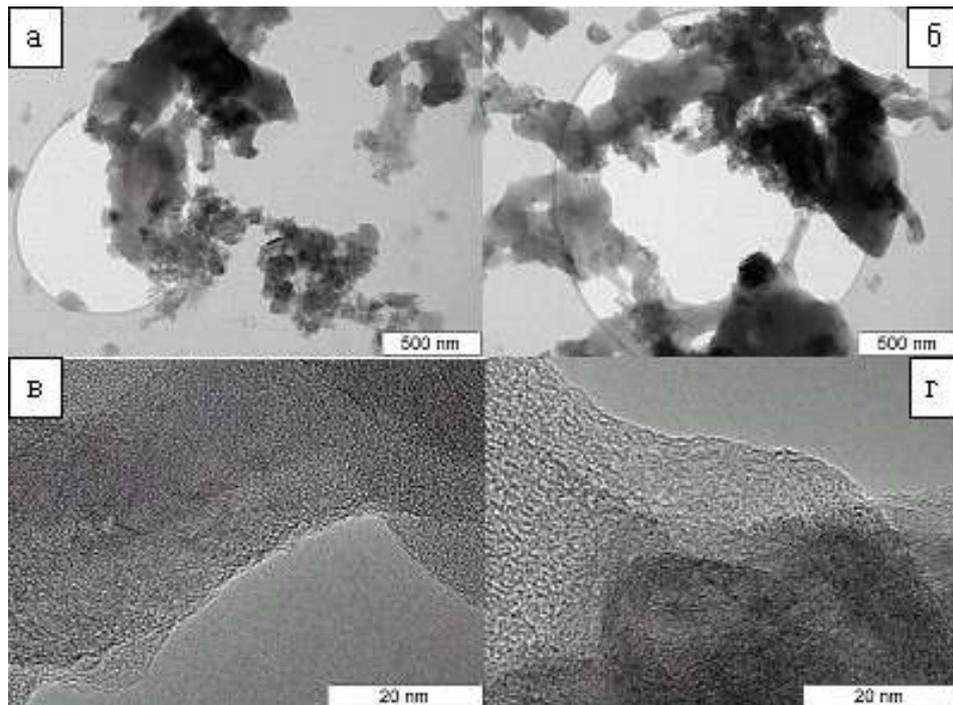


Рисунок 3.11 – ПЭМ-снимки композита ЭС/НВУ-1 ($\phi = 0,06$)

Структуры плотных агрегатов УНВ в матрице, частично заполненных эпоксидной смолой, могли вносить вклад в отличие теоретических значений электрофизических свойств от величин, полученных экспериментально. В таких объектах поверхность, заполненная большим количеством эпоксидной смолы,

показала меньшую проводимость по сравнению с проводящим углеродным «ядром». То есть по своей сути, гранулированный нановолокнистый углеродный материал НВУ-1 представлял собой в матрице эпоксидного олигомера структуры похожие на core-shell, где свойства стенок (оболочки) отличаются от всего внутреннего пространства такой системы.

Поэтому стоит предположить, что сходимость экспериментальных данных с теоретическими будет несколько выше за счет введения в данное обобщенное правило смесей дополнительных членов, которые могут отражать морфологию распределения УНВ в матрице.

3.8 Модифицированное правило смесей для описания электрофизических свойств эпоксидных композитов, содержащих нановолокнистый углеродный наполнитель

С целью более качественного описания экспериментальных результатов, зависимости электрофизических свойств от частоты переменного поля и концентрации было предложено модифицировать правило смесей, которое использовали в предыдущем разделе. Для этого было выдвинуто несколько допущений:

- В эпоксидной матрице УНВ находятся в форме агрегированных квазиглобулярных структур, а не отдельных нановолокон. Эти агрегаты по своей поверхности заполнены эпоксидной смолой. При этом проводимость поверхности таких агрегатов оказывается ниже по сравнению с проводимостью индивидуальных нановолокон. Теоретическое значение проводимости таких стенок агрегата, заполненного по поверхности эпоксидной смолой, является достаточно малым $\sigma_{wall}=3 \cdot 10^{-5}$ См/м по сравнению с проводимостью НВУ-1 $\sigma_f=665$ См/м;

- Проводимость «ядра» агрегата УНВ близка к проводимости чистых индивидуальных нановолокон, поскольку они достаточно плотно упакованы в этой структуре (рисунок 3.12). Транспорт носителей заряда через внешний объем агрегата определяется проводимостью его стенок – они являются лимитирующим эффектом, который ограничивает транспорт заряда;

• Можно представить проводимость каждого индивидуального агрегата в виде электрической эквивалентной схемы. Схема включает проводимость УНВ σ_f^* , представляющую идеальную RC-цепочку, и проводимость стенок агрегатов, которая по факту является неидеальной RC-цепочкой. Последняя включает CPE – элемент постоянной фазы ($i \cdot A (\omega)^{\alpha G}$). Обе эти RC-цепочки соединяются последовательно, где $A(\omega) = C_2 \cdot \varepsilon_0 \omega$. C_2 – константа, характеризующая модуль неидеальности элемента ($C_2 = 5$). αG показывает степень несовершенства CPE и может варьироваться в диапазоне $1 > \alpha G > 0$ (то есть $\alpha G = 0$ для идеального активного сопротивления; $\alpha G = 1$ для идеальной емкости). Константа αG составила 0,8.

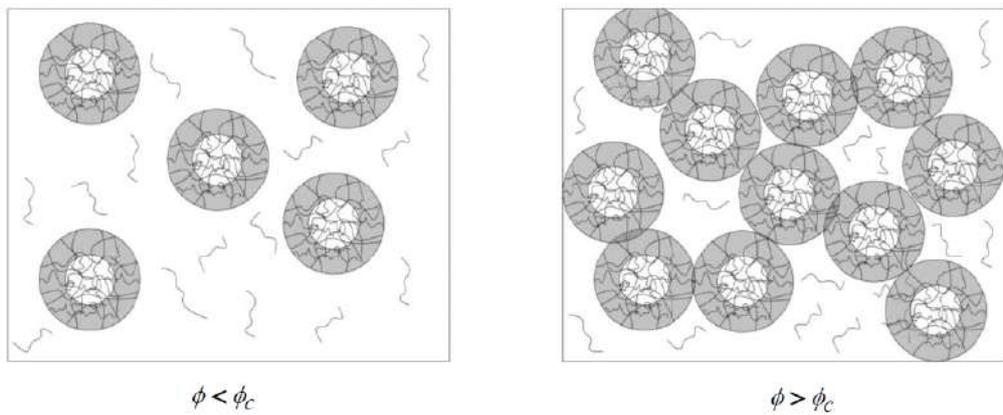


Рисунок 3.12 – Общий вид морфологии включений наполнителя НВУ-1 в композите ЭС/НВУ-1 УЗС при концентрации последнего до порога перколяции (слева) и после (справа)

В соответствии с вышеуказанными предположениями комплексная проводимость УНВ σ_f^* остается неизменной, но комплексная проводимость матрицы дополняется произведением $C \cdot \omega$, которое показывает, что она зависит от частоты (3.3) для ненаполненной смолы ($\phi = 0$). Таким образом, становится возможным провести описание зависимости $\sigma(\omega)$ для ненаполненной смолы за счет введения этого дополнительного слагаемого:

$$\sigma_m^* = \sigma_m + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_m + C \cdot \omega, \quad (3.3)$$

Модифицированное правило смесей (3.4) было дополнено слагаемым, отражающим наличие эффективной проводимости глобулярных агрегатов УНВ σ_G (3.5).

$$\sigma_c^{\alpha_1 \cdot (1-\phi_A) + \alpha_2 \cdot \phi_A} = \phi_A \cdot \sigma_G^{\alpha_1 \cdot (1-\phi_A) + \alpha_2 \cdot \phi_A} + (1-\phi_A) \cdot \sigma_m^{\alpha_1 \cdot (1-\phi_A) + \alpha_2 \cdot \phi_A}, \quad (3.4)$$

$$\sigma_G = [(\sigma_f^*)^{-1} + [(i \cdot A(\omega))^{\alpha_G} + \sigma_{wall}]^{-1}]^{-1}, \quad (3.5)$$

Можно было предположить, что содержание агрегатов наполнителя в композите ϕ_A выше по сравнению с объемной долей индивидуальных нановолокон ϕ и составляет $\phi_A = 3,3 \cdot \phi$. Таким образом, как было сказано выше, действительная объемная доля углеродных нановолокон – это не доля отдельных нановолокон в объеме матрицы, а доля агрегатов. Композит ЭС/НВУ-1 фактически состоит из смеси агрегатов УНВ и полимерной матрицы, и показатели степени α_1 и α_2 в уравнении (3.4) составили $-1/3$ и $2/3$, соответственно, что является классическим значением для статистической смеси. Электрофизические свойства системы $\sigma(\phi, f)$ и $\varepsilon(\phi, f)$ и теоретические данные, полученные на базе модифицированного правила смесей (показаны линией) представлены на рисунке 3.13.

К числу достоинств модифицированного правила смесей можно отнести возможность объяснить низкие значения собственной электрической проводимости УНВ, которые до этого были получены при использовании феноменологического перколяционного уравнения и обобщенного правила смесей. Максимальное значение диэлектрической проницаемости, которое достигается в районе порога перколяции, хорошо описывалось представленным уравнением и соответствовало объемной доле агрегатов УНВ в композиции $\phi_A = 0,5-0,6$. Было установлено, что модифицированное правило смесей подходит для описания электрофизических свойств в следующих диапазонах концентраций и частот переменного поля: $f > 2$ кГц и $\phi > 0,04$ (для электропроводности), $f > 10$ Гц и $\phi < 0,16$ (для диэлектрической проницаемости). При $f > 1$ кГц появляется возможность описать диэлектрическую проницаемость системы практически во

всем диапазоне концентраций наполнителя $0 < \phi < 0,224$ с точностью не хуже $\pm 1,5$ %.

Уравнения, которые были рассмотрены до этого неудовлетворительно работали в области перколяционного перехода и участок на кривой $\sigma(\omega)$, который не зависел от частоты σ_{ξ} , тоже описывался не очень хорошо. Для устранения данных недостатков в уравнение вводили дополнительные слагаемые, которые учитывали поведение системы в области перколяционного перехода.

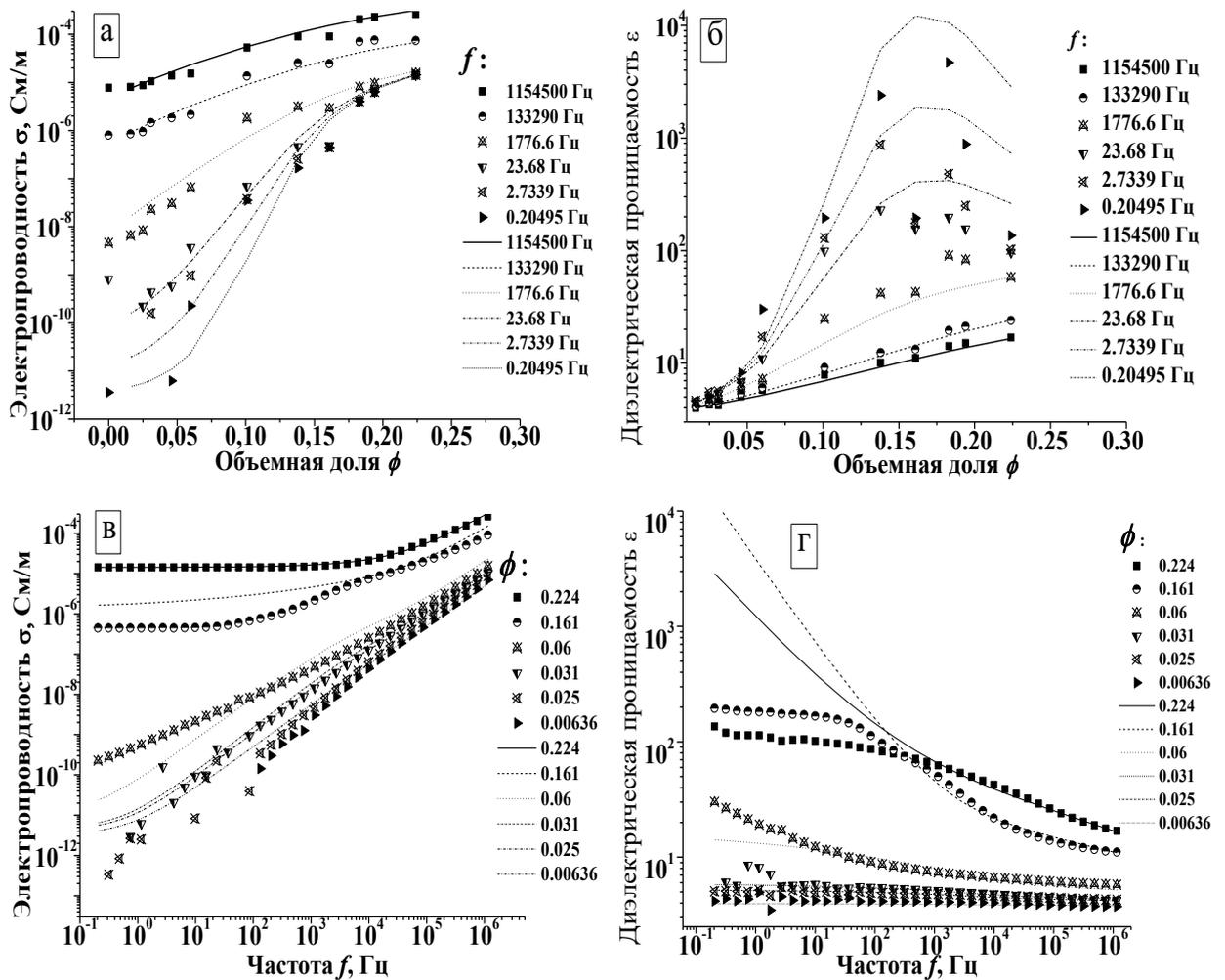


Рисунок 3.13 – Экспериментальные зависимости электрофизических свойств $\sigma(\phi, f)$, $\epsilon(\phi, f)$ и их сравнение с теоретическими, полученными на основе модифицированного правила смесей (линия – теоретические данные)

Проводимость композита на «плато» σ_{ξ} может быть определена экспериментально, поскольку значение частоты f_{ξ} до которой имеет место зависимость $\sigma_{AC} \approx \sigma_{DC}$, подчиняется степенной зависимости $\sigma_{\xi} \sim f_{\xi}^x$. Критическую

частоту f_{ξ} представляется возможным определить как экспериментально, так и теоретически, используя уравнения теории перколяции. Стоит отметить, что характер неуниверсальной перколяционной проводимости имел место во многих системах ЭС/УНВ, поэтому в некоторых случаях определение f_{ξ} должно базироваться на экспериментальных, а не на расчетных данных.

Использование модифицированного правила смесей позволило расширить рабочий диапазон системы, что дает предпосылки для его успешного использования в композитах ЭС/УНВ и ЭС/УНТ. В частности, важной задачей является определение концентраций наполнителя, которые должны быть выбраны в качестве рецептурных, при которых обеспечиваются заданные электрофизические свойства композитов.

3.9 Термическая обработка многостенных углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон и ее влияние на электрофизические свойства эпоксидных композитов

Данный раздел посвящен влиянию высокотемпературной обработки МУНТ и УНВ без доступа воздуха (графитация) при температурах выше 2000°C на их свойства и свойства полученных эпоксидных композиций. Публикации, посвященные поведению электрофизических свойств эпоксидных композитов на базе термически обработанных МУНТ и УНВ, практически отсутствуют и данный вопрос представляет значительный интерес.

Главным образом, термическая обработка углеродных наноматериалов оказывает влияние на степени кристалличности. Степень упорядоченности и закономерно удельное электрическое сопротивление таких материалов ниже по сравнению с необработанными (таблица 3.6). Как видно, электрическая проводимость гранулированного образца НВУ-1 повышается более чем в 2 раза, а снижение дефектности можно зафиксировать по падению отношения интенсивностей мод D и G на КР-спектрах.

Таблица 3.6 – Удельная электропроводность и отношение интенсивностей пиков спектров комбинационного рассеяния света $I(D)/I(G)$ образца НВУ-1 со структурой вложенных конусов после термической обработки

Образец	Удельная электропроводность, См/м	$I(D)/I(G)$
НВУ-1	665,36	0,99
НВУ-1-2600/3 (2600°C, 3 ч)	1366	0,41

Достаточно интересным эффектом, который проявляется в термически обработанных образцах НУМ, является «заделывание» дефектных областей в нановолокнах и нанотрубках, а также «закрывание» торцов нановолокон. Это приводит к снижению текстурных характеристик материалов [28] и наблюдается для всех основных типов углеродных нановолокон: «вложенных конусов», «колоды карт» и цепеобразных нановолокон/многостенных углеродных нанотрубок (таблица 3.7). При повышении температуры термической обработки нановолокон со структурой «вложенных конусов» доля мезопор снижается, что говорит о том, что перестройки графитовых пакетов в материале приводят к трансформации мезопор в микропоры. Кроме того более продолжительная обработка так же способна приводить к снижению содержания мезопор. Аналогичная зависимость наблюдается для образца НВУ-2 со структурой «колода карт». При этом стоит отметить, что образец НВУ-3 обладал структурой близкой к многостенным углеродным нанотрубкам и изменение его текстурных характеристик происходит незначительно. В том числе это может быть связано с более низкой дефектностью исходного материала НВУ-3 ($I(D)/I(G)=0,74$), по сравнению с НВУ-1 и НВУ-2 ($I(D)/I(G)$ составляют 0,99 и 1,20, соответственно).

Термическая обработка НУМ приводит к практически полному удалению частиц катализатора, которые закапсулированы в углеродном материале. Поэтому такие материалы обладают изначально большей чистотой. Если рассматривать исследование электрофизических свойств или любых других свойств композитов

на базе термически обработанных нановолокон и нанотрубок, то влиянием частиц катализатора находящихся в образце изначально можно пренебречь.

Таблица 3.7 – Изменение некоторых текстурных характеристик НУМ после их термической обработки

Образец	Температура, °С	Время обработки, мин	Удельная поверхность, м ² /г	Поверхность мезопор, м ² /г	Доля мезопор, %
НВУ-1	исходный	-	119	115	96,6
	1700	30	77	73	94,8
	2600	30	57	52	91,2
	2600	180	52	44	84,6
НВУ-2	исходный	-	144	129	89,6
	2600	30	70	56	80
НВУ-3	исходный	-	80	65	81,2
	2600	30	70	56	80

Кривые зависимостей электрофизических свойств эпоксидных композитов на базе термически обработанного образца НВУ-1 показаны на рисунке 3.14.

Можно увидеть, что диэлектрическая проницаемость композиций на базе термически обработанного углеродного материала падает по сравнению с исходным материалом. При этом падение наблюдается во всем частотном диапазоне. Аналогичное падение, но не такое значительное, наблюдалось для проводимости. Таким образом, можно сделать вывод, что собственная проводимость НУМ не оказывает значительного влияния на электрофизические свойства композитов, а свойства таких систем хуже по сравнению с необработанными.

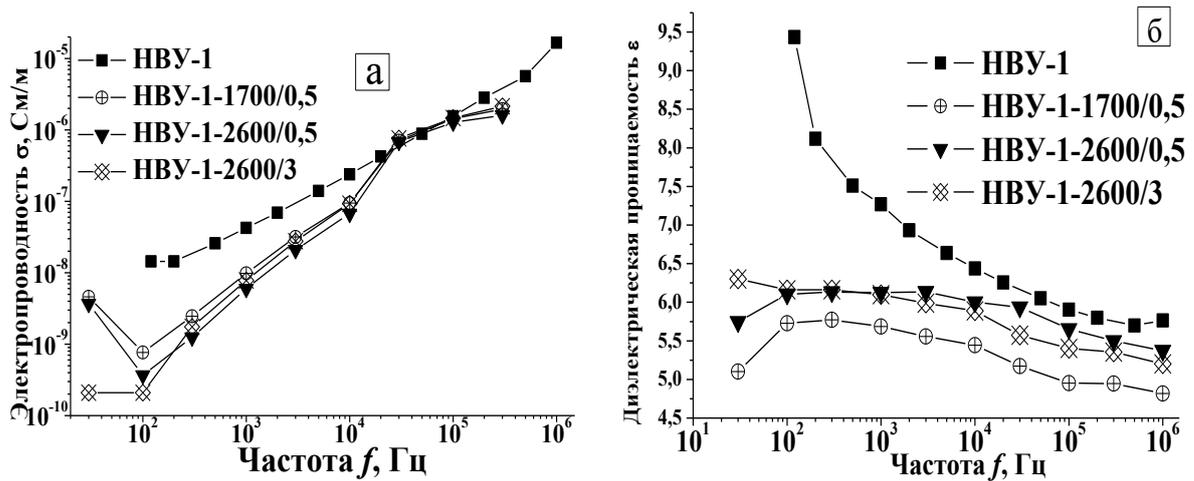


Рисунок 3.14 – Электрофизические характеристики композитов ЭС/Т-НВУ-1 ($p=10$ масс.%)

Аналогично можно отметить, что влияние продолжительности термической обработки углеродных нановолокон и температуры обработки также незначительное: все композиты ЭС/Т-НВУ-1 показали практически одинаковые значения электрофизических свойств во всем частотном диапазоне. Форма кривых $\sigma(f)$ и $\epsilon(f)$ была практически идентична, что говорит об общности изменений в нановолокнах, которые подвергали обработке при разных температурах и продолжительностях. Аналогичные зависимости наблюдаются и для электрофизических свойств композитов на базе углеродных нановолокон различной структуры: «колода карт» (НВУ-2) и структура цепеобразных нановолокон/многостенных углеродных нанотрубок (НВУ-3) (рисунок 3.15).

Интересно также, что диэлектрическая проницаемость композитов с добавлением термически обработанных НУМ практически никак не изменяется с частотой. Снижение электрофизических свойств композитов с добавлением термически обработанных НУМ можно связать со снижением вклада межфазной поляризации и появлением факторов, ограничивающих перенос заряда между включениями наполнителя в матрице.

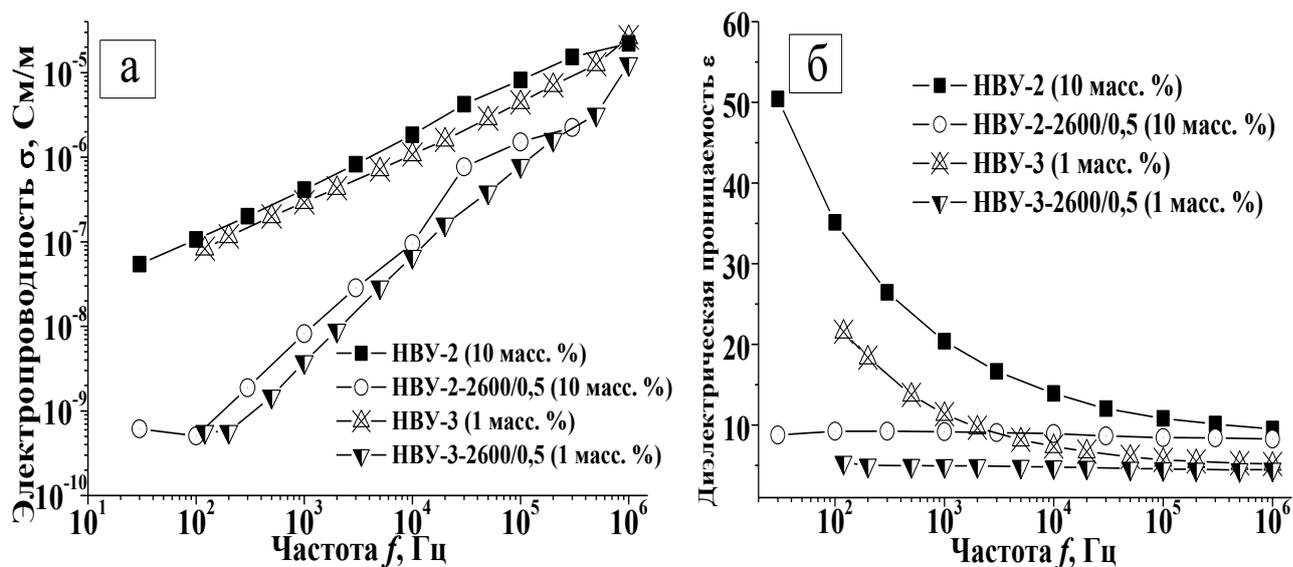


Рисунок 3.15 – Электрофизические свойства композитов ЭС/Т-НВУ-1 ($p=10$ масс.%) для материалов различной структуры

Для проведения сравнения термической обработке подвергали так же коммерческий образец многостенных углеродных нанотрубок (Senzhen Nanotechport Co.). Образец был представлен длинными нанотрубками (40–100 нм в диаметре). Нанотрубки характеризовались большим числом стенок и полым внутренним каналом. ПЭМ-микрофотографии МУНТ-4060 показаны на рисунке 3.16. Помимо самих нанотрубок, образец МУНТ-4060 содержал цепеобразные нановолокна с полым каналом. Согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, МУНТ-4060 был получен на Ni-Cu катализаторе, поскольку данные элементы были обнаружены в спектре. Согласно термогравиметрии, при полном сжигании образца зольность составляла 8,85 %, а после термической обработки снизилась до 1,55%, что указывает на удаление каталитических наночастиц и повышение чистоты продукта.

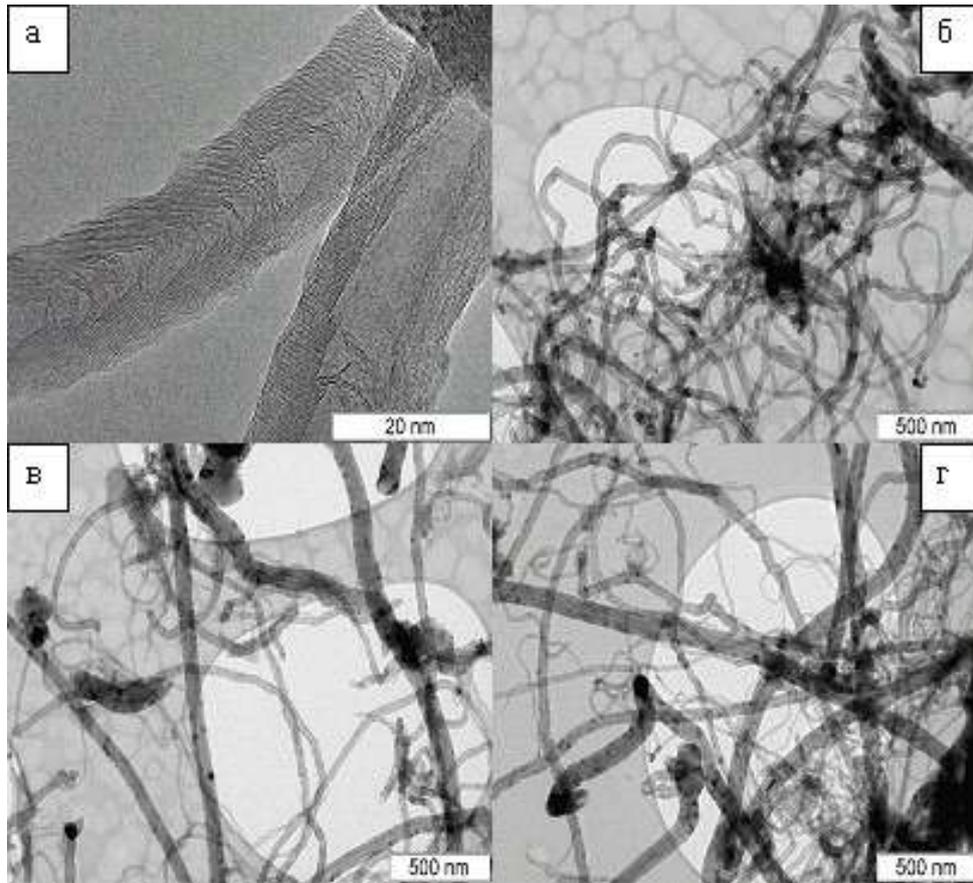


Рисунок 3.16 – ПЭМ-микроснимки образца МУНТ-4060 (произведен Shenzhen Nanotechport Co., Китай)

Несмотря на то, что производитель позиционирует материал, как нанотрубки, согласно данным КР-спектроскопии (рисунок 3.17) в области RBM (RBM – radial breathing mode) отсутствовали пики, которые можно было бы отнести к нанотрубкам с малым числом стенок [108].

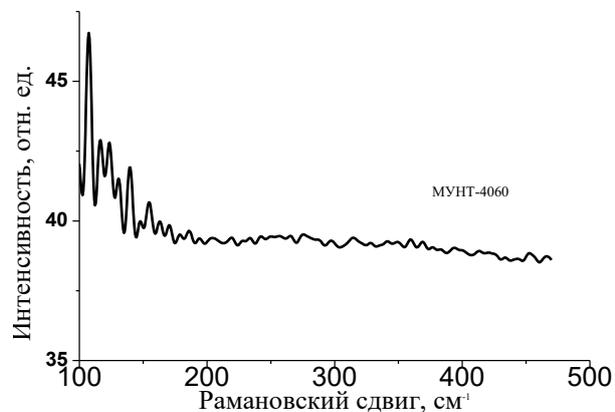


Рисунок 3.17 – КР-спектр образца МУНТ-4060 в области RBM (radial breathing mode, 514 нм)

Термическая обработка УНМ позволяет значительно повысить их степень графитации и поэтому такие материалы могут широко применяться в композитах, в том числе на базе эпоксидных олигомеров [28,255]. Степень чистоты (purity) таких материалов достаточно высока и в таких системах можно исключить нежелательное влияние примесей металлических частиц катализатора на свойства композиционных материалов [28].

Для композитов ЭС/термически обработанные МУНТ-4060 электрофизические свойства имели практически тот же характер, что и для графитированных углеродных нановолокон (рисунок 3.18).

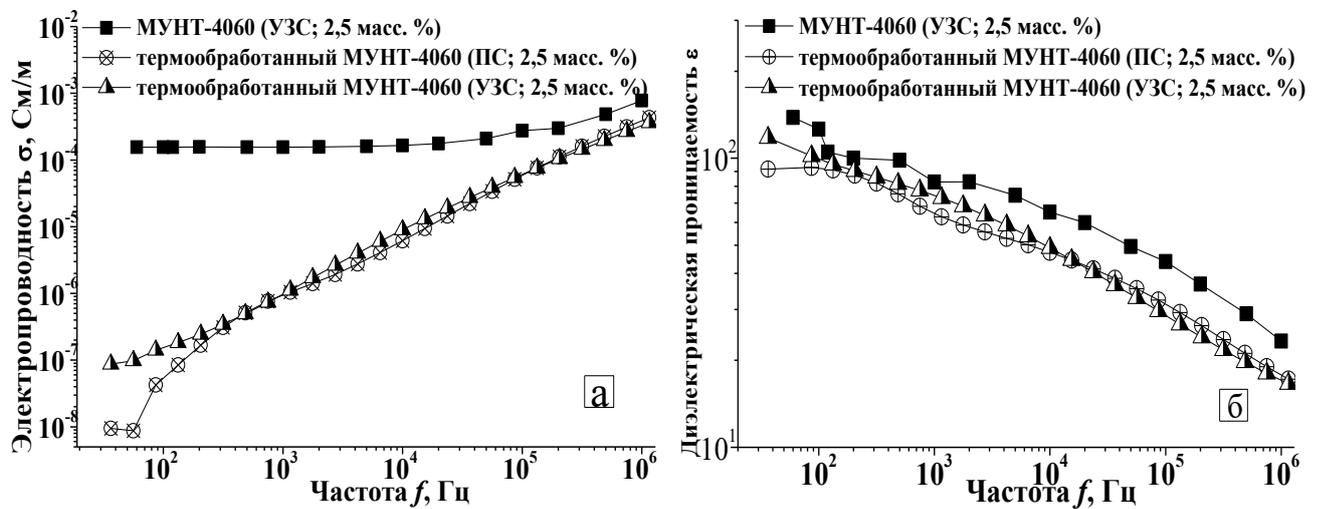


Рисунок 3.18 – Электрофизические свойства эпоксидных композитов на базе термически обработанного образца МУНТ-4060

Налицо практически линейная зависимость проводимости композитов от частоты в логарифмических координатах. Если использовать необработанный наполнитель, то при 2,5 масс.% на кривых уже видно плато σ_{ξ} на низкочастотном участке, где проводимость не зависит от частоты. У композиций на базе термически обработанного МУНТ-4060 данный участок отсутствовал. Можно предположить, что он был смещен в более низкочастотную область и данным измерительным прибором его не представлялось возможным зафиксировать. Диэлектрическая проницаемость таких композиций была ниже по сравнению с использованием необработанного образца. Диэлектрическая проницаемость

композитов на базе МУНТ-4060-2600/0,5 составляла $\epsilon_{\infty}=16-17$ ($p=2$ масс.%), что значительно ниже, чем, например, для композита ЭС/МУНТ-4060 УЗС $\epsilon_{\infty}=23$.

Дополнительно было оценено, вносит ли вклад методика приготовления композита при добавлении термически обработанных углеродных наноматериалов. Если рассматривать влияние способа приготовления композита на электрофизические свойства, то следует сказать, что при использовании термически обработанных МУНТ данное различие снижается существенно. Поэтому следует заключить, что нанотрубки становятся менее подверженным по отношению к различного рода воздействиям благодаря повышению их степени графитации. Разрушение МУНТ происходит в местах концентрации дефектов и закономерно снижение дефектности делает систему более устойчивой при приготовлении композита.

3.10 Высокоэнергетическое измельчение углеродных нановолокон и его влияние на электрофизические свойства эпоксидных композитов

Сравнительно неисследованным способом обработки углеродных наноматериалов в общем и углеродных нановолокон, в частности, является высокоэнергетическое измельчение. Этот процесс проводят в механических активаторах высокой энергетической напряженности, поэтому помимо снижения размеров частиц образец в значительной степени модифицируется, как со стороны текстурных характеристик, так и со стороны структуры. Особо важным является проблема установления закономерностей изменения текстурных, структурных и морфологических характеристики углеродных наноматериалов после высокоэнергетического измельчения. С практической точки зрения интересно использование данного способа модификации для обработки углеродных нановолокнистых наполнителей для эпоксидных композитов. Такие данные практически отсутствуют, и данный вопрос имеет большое значение для разработки отдельных процессов технологии углеродных наноматериалов.

3.10.1 Свойства измельченных углеродных нановолокон

Образец НВУ-1, представляющий собой УНВ со структурой вложенных конусов измельчали в центробежно-планетарной мельнице с центростремительным ускорением шаров 15g и различной продолжительностью (2–12,5 мин). ПЭМ-снимки материала НВУ-1 после измельчения показаны на рисунке 3.19.

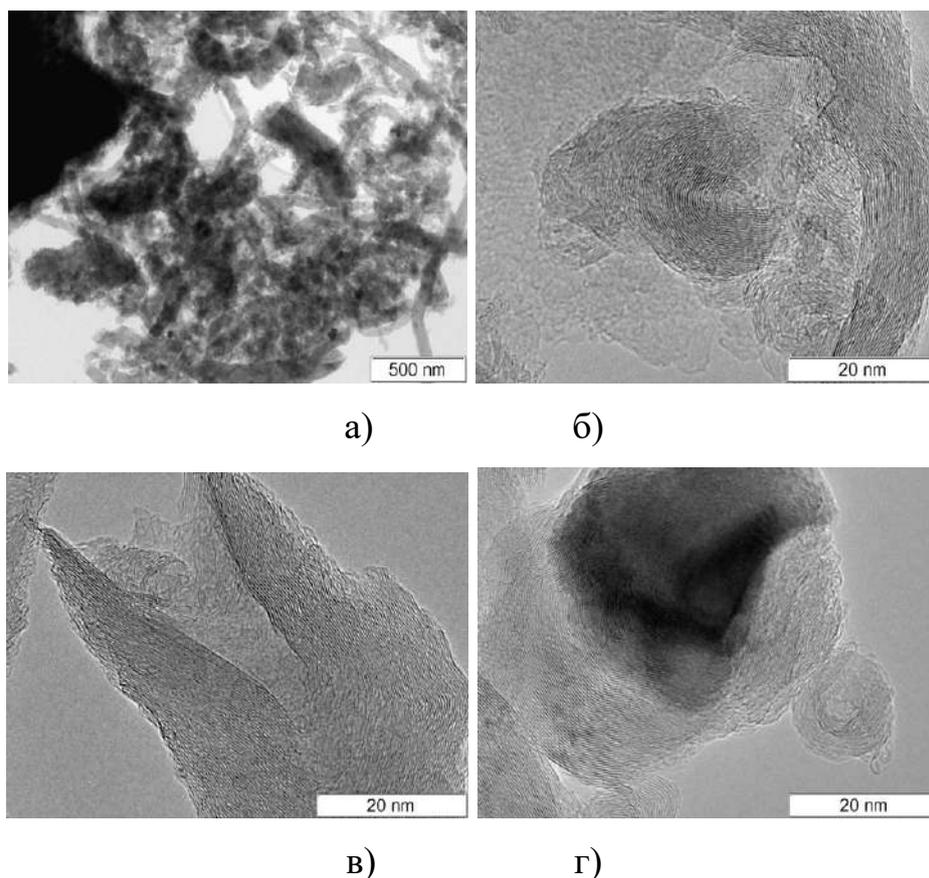


Рисунок 3.19 – ПЭМ-снимки образца НВУ-1-15g/7,5

Образец НВУ-1 до обработки был представлен нановолокнами с диаметром, варьирующимся в диапазоне 15–120 нм. Измельчение приводило к сокращению диаметра нановолокон и образованию плотных агрегатов (рисунок 3.19а). Данные агрегаты состояли из коротких нановолокон. Их длина составляла 200–300 нм. В результате воздействия механических напряжений нановолокна были сильно искривлены. Снимки укороченных нановолокон (рисунок 3.19в) показывают, что нановолокна разрушались вдоль плоскостей графеновых слоев. Сама поверхность разрушения нановолокна повторяет его структуру, и она имеет вид конуса.

Согласно данным КР-спектроскопии степень разупорядоченности углеродных нановолокон может меняться как в меньшую, так и в большую сторону. Это свидетельствует об указанных изменениях структур в процессе высокоэнергетического воздействия. К таким процессам можно отнести, например, агрегацию-деагрегацию. Текстульные характеристики образца НВУ-1 показаны в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Текстульные характеристики измельченного образца НВУ-1 (по данным низкотемпературной адсорбции азота)

Образец	Удельная площадь поверхности (общая), м ² /г	Удельная площадь поверхности мезопор, м ² /г	Доля мезопор, %
НВУ-1	119	115	96,6
НВУ-1-15g/2	99	90	90,9
НВУ-1-15g/5	116	110	94,8
НВУ-1-15g/7,5	128	118	92,2
НВУ-1-15g/10	126	124	98,4
НВУ-1-15g/12,5	130	119	91,5

Согласно данным таблицы, четкая зависимость между продолжительностью измельчения и текстульными характеристиками практически не прослеживается. Удельная площадь поверхности сначала падает до 99 м²/г, затем начинает расти и после продолжительности 7,5 мин превышает пористость исходного образца НВУ-1. Можно предположить, что при малых продолжительностях измельчения агрегируется и закономерно пористость падает (незначительно). Далее при повышении продолжительности агрегаты нановолокон разбиваются, и удельная площадь поверхности начинает расти. Если рассматривать состав пор, то высокоэнергетическое измельчение незначительно влияет на перераспределение состава в сторону снижения доли мезопор на 1–5 м²/г по сравнению с исходным образцом. В целом, образцы оставались мезопористыми.

Данные РФА и КР-спектроскопии образцов НВУ-1 после измельчения приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Данные межплоскостного расстояния d_{002} , отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$ и размера кристаллитов L_a НВУ-1 от продолжительности измельчения

Образец	d_{002} , нм	$I(D)/I(G)$ (по данным КР-спектроскопии)	L_a , нм
НВУ-1	0,3419	0,97	4,53
НВУ-1-15g/2	0,3415	1,46	3,0
НВУ-1-15g/5	0,3413	1,35	3,26
НВУ-1-15g/7,5	0,3403	1,34	3,28
НВУ-1-15g/10	0,3418	1,5	2,93
НВУ-1-15g/12,5	0,3419	1,39	3,16

При ускорении 15g, межплоскостное расстояние d_{002} НВУ-1 падало с 0,3419 до 0,3403 нм (НВУ-1-15g/7,5). Далее с увеличением продолжительности измельчения наступал обратный эффект, который заключался в росте d_{002} до 0,3419 нм (НВУ-1-15g/12,5). Типичные рентгенограммы образцов НВУ-1 и НВУ-1-15g/7,5 показаны на рисунке 3.20. Дифрактограммы образцов соответствовали большинству спектров углеродных нановолокон и никаких дополнительных рефлексов в них не наблюдалось. Данные КР-спектроскопии (отношение $I(D)/I(G)$) показало повышение дефектности материала с увеличением продолжительности измельчения. Наибольшее отношение $I(D)/I(G)$, равное 1,5 показал образец НВУ-1-15g/10. Размер кристаллитов L_a , рассчитанный по формуле Туинстра-Кёнига (Tuinstra-Koenig), для данного образца был наименьшим (2,93 нм). В общем виде, размер кристаллитов L_a измельченных образцов ниже по сравнению с исходным и варьируется в диапазоне ~ 3 -3,3 нм.

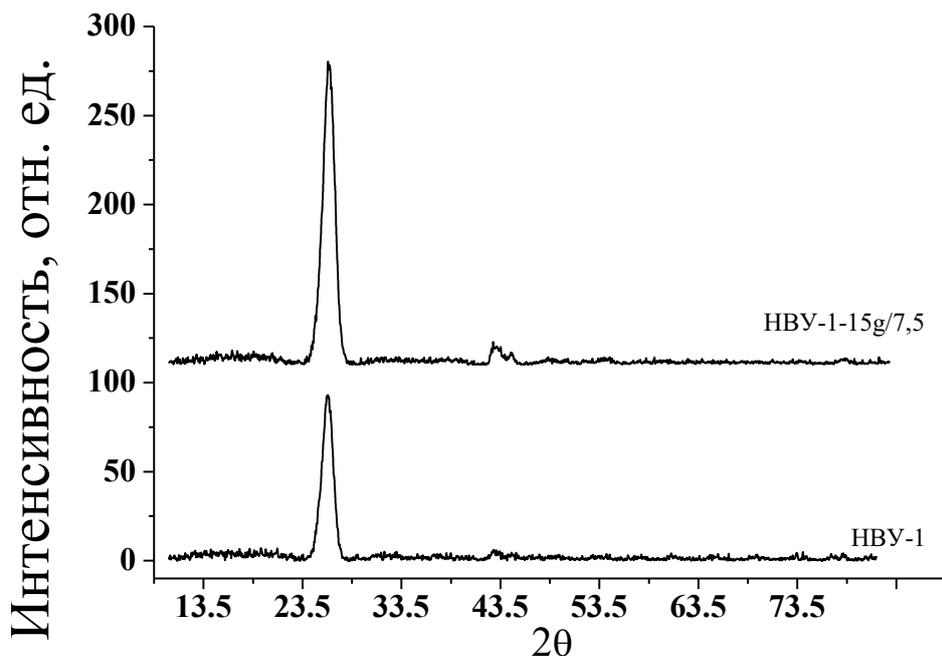


Рисунок 3.20 – Типичные рентгенограммы образцов HBY-1 и HBY-1-15g/7,5 (Cu K_{α})

Кривые дифференциального массового распределения частиц порошков HBY-1, измельченных с различными продолжительностями (по данным фотометрической седиментации), по диаметрам показаны на рисунке 3.21.

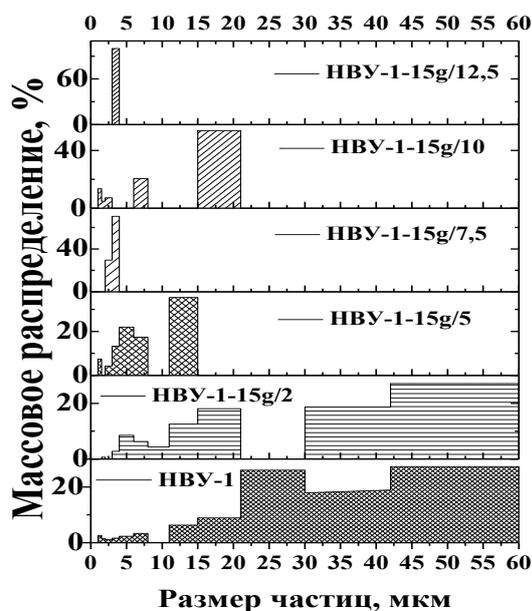


Рисунок 3.21 – Гистограммы дифференциального массового распределения частиц порошков измельченного HBY-1 по диаметрам

Исходный образец НВУ-1 был представлен порошком с размерами частиц 1–60 мкм. При этом основной состав образца был представлен частицами ~22–60 мкм. Измельчение образца в течение 2 мин привело к появлению более мелких частиц размерами менее 21 мкм при условии, что частицы более крупного размера ($d > 42$ мкм) оставались практически неизмельченными. Дальнейшее измельчение приводит к снижению размеров частиц до диапазона 1–15 мкм. В образце НВУ-1-15g/5 наибольшее содержание было определено для диапазона 11–15 мкм (35,4 % от всей массы пробы). Достаточно узкое распределение частиц по размерам было достигнуто в образец НВУ-1-15g/7,5 (2–4 мкм). Частицы с размером частиц менее 2 мкм практически отсутствовали в образце, однако при меньших продолжительностях измельчения их наличие подтверждено. Это можно объяснить эффектом агрегации. Далее при повышении продолжительности до 10 мин в порошке возрастает доля частиц большего размера (5–21 мкм, 51 % от всей массы пробы) по сравнению с образцом НВУ-1-15g/7,5. Этот факт так же указывает, что агрегация частиц имела место. Дальнейший рост продолжительности измельчения до 12,5 мин приводил к дезагрегации частиц НВУ, размер которых опять снижался. Стоит отметить, что многократные изменения гранулометрического состава НУМ, в зависимости от продолжительности измельчения так же сопровождаются изменением межплоскостного расстояния d_{002} и отношения интенсивностей мод в КР-спектре $I(D)/I(G)$. Статистические характеристики гранулометрического состава измельченных образцов НВУ-1 приведены в таблице 3.10.

Среднемассовый размер частиц исходного образца 25,9 мкм снижался и достигал 2,7 мкм (НВУ-1-15g/7,5). Дальнейшее повышение продолжительности приводит к агрегации частиц и среднему размеру до 9,9 мкм (НВУ-1-15g/10). С дальнейшим ростом продолжительности измельчения наблюдается снижение размера частиц, что хорошо согласуется с данными межплоскостного расстояния d_{002} .

Если рассматривать фактор формы частиц (Φ), то для неизмельченного образца величина достаточно высокая $\Phi=114,2$, значительно отличающаяся от

части шарообразной формы. Постепенно при повышении продолжительности механического воздействия, фактор формы стремится к величине $\Phi=1,1$, что безусловно близко к значению для шарообразных частиц. Далее для образца, измельченного в течение 10 мин, начиналась агрегация частиц, и фактор формы сильно возрастал до $\Phi=39,3$. Интересным фактом является то, что далее фактор формы полностью начинает соответствовать значениям для частиц правильно шарообразной формы.

Таблица 3.10 – Статистические характеристики гранулометрического состава измельченных образцов НВУ-1 (продолжительность измельчения 2–12,5 мин; центроостремительное ускорение шаров 15g)

Статистические характеристики порошков измельченного НВУ-1*		Продолжительность измельчения, мин					
		0	2	5	7,5	10	12,5
Среднемассовый диаметр частиц, мкм		25,9	23	6,5	2,7	9,9	3
Среднеквадратический диаметр частиц, мкм		29,6	27,9	7,6	2,8	11,9	3
Фактор формы		114,2	33,5	8,5	1,1	39,3	1
Удельная поверхность порошка НВУ-1	м ² /см ³	0,573	0,58	1,541	2,31	1,641	2,057
	м ² /г	0,26	0,264	0,7	1,05	0,746	0,935

* Определялись по данным фотоседиментационного анализа

Таким образом, высокоэнергетическое измельчение приводит к возникновению целого ряда процессов агрегации-деагрегации, что выражается в многократном изменении дефектности образцов, межплоскостного расстояния, площади удельной поверхности и других характеристик.

3.10.2 Влияние измельчения углеродных нановолокон на электрофизические свойства эпоксидных композитов

Использование измельченных нановолокнистых углеродных материалов в качестве наполнителя способно приводить к существенному изменению электрофизических характеристик эпоксидных композитов. Рассмотрим влияние таких параметров, как центростремительное ускорение шаров и продолжительность измельчения углеродного нановолокнистого материала со структурой вложенных конусов на проводимость и диэлектрическую проницаемость эпоксидных композиций.

Влияние центростремительного ускорения шаров. Кривые изменения электрофизических свойств композитов ЭС/измельченный НВУ-1 от центростремительного ускорения шаров показаны на рисунке 3.22.

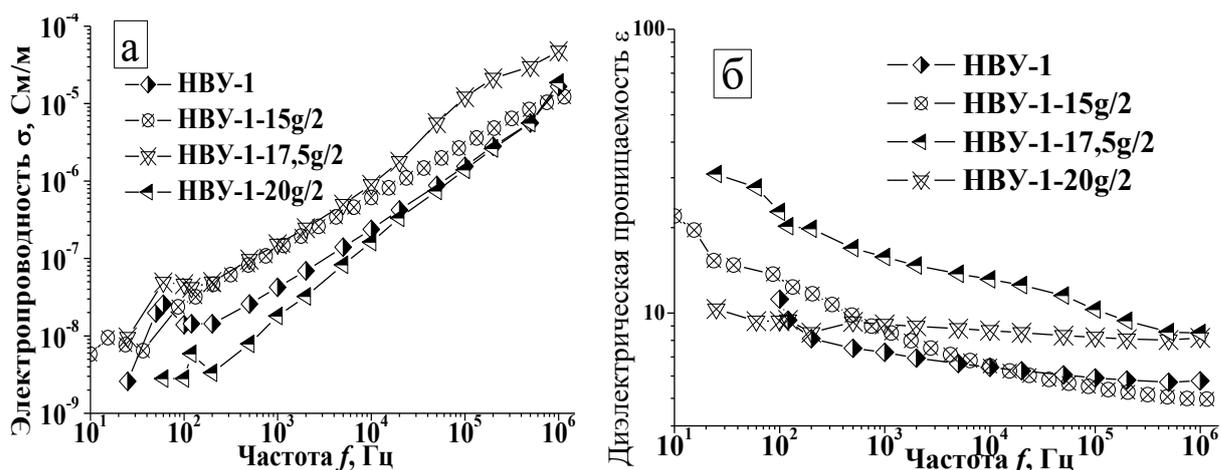


Рисунок 3.22 – Электрофизические свойства эпоксидных композитов на базе измельченных углеродных нановолокон ($p=10$ масс.%) при центростремительных ускорениях шаров 15–20g

Применение материала НВУ-1, который подвергали измельчению, может приводить к эффектам, как повышения проводимости композитов, так и снижению данных свойств в зависимости от центростремительного ускорения шаров. Некоторое незначительное ухудшение электрофизических свойств композитов при добавке НВУ-1, обработанного при 20g (2 мин) можно связать с тем, что при сравнительно высоких ускорениях может наступать эффект

укрупнения частиц, и таким образом, размер частиц измельченного образца оказывается выше по отношению к исходному. Наиболее высокие показатели были достигнуты для системы ЭС/НВУ-17,5g/2. В целом, различия между образцами, обработанными при 15g и 17,5g невысоки. Они появляются лишь при рассмотрении диэлектрической проницаемости. Наилучшую диэлектрическую проницаемость показала система ЭС/НВУ-17,5g/2 и на высоких частотах $\epsilon_{\infty}=8,5$. Образец, обработанный при 20g, показал сравнительно близкие значения ($\epsilon_{\infty}=8$). Однако стоит отметить, что у данного образца диэлектрическая проницаемость практически не зависела от частоты. Рост диэлектрической проницаемости при использовании измельченного наполнителя НВУ-1 можно связать со снижением размеров частиц и, следовательно, увеличением площади поверхности раздела фаз между эпоксидной матрицей и наполнителем НВУ. Так как значительный вклад в данном диапазоне вносит межфазная поляризация (эффект Максвелла-Вагнера), то любой рост поверхности контакта между фазами приводит к накоплению большего количества заряда на межфазной поверхности.

Влияние продолжительности измельчения.

Кривые изменения электрофизических свойств композитов ЭС/измельченный НВУ-1 от продолжительности измельчения показаны на рисунке 3.23. Если рассматривать электрофизические свойства, то использование измельченного углеродного материала способно приводить к их повышению примерно на порядок. Однако налицо наличие некоторого значения продолжительности измельчения $\tau_{и}$, при котором наблюдаются максимальные проводимость и диэлектрическая проницаемость. Такая продолжительность измельчения составила 7,5 мин и после ее превышения электрофизические свойства начинают падать. Стоит отметить, что композиция ЭС/НВУ-15g/2 показывает свойства несколько отличающиеся от остальных образцов и после превышения 2 мин обработки наступает рост характеристик. Данный эффект связан с гранулометрическим составом. Согласно таблице 3.10 размер частиц образцов снижается и достигает своего минимума при 7,5 мин (2,7 мкм, среднемассовый диаметр частиц).

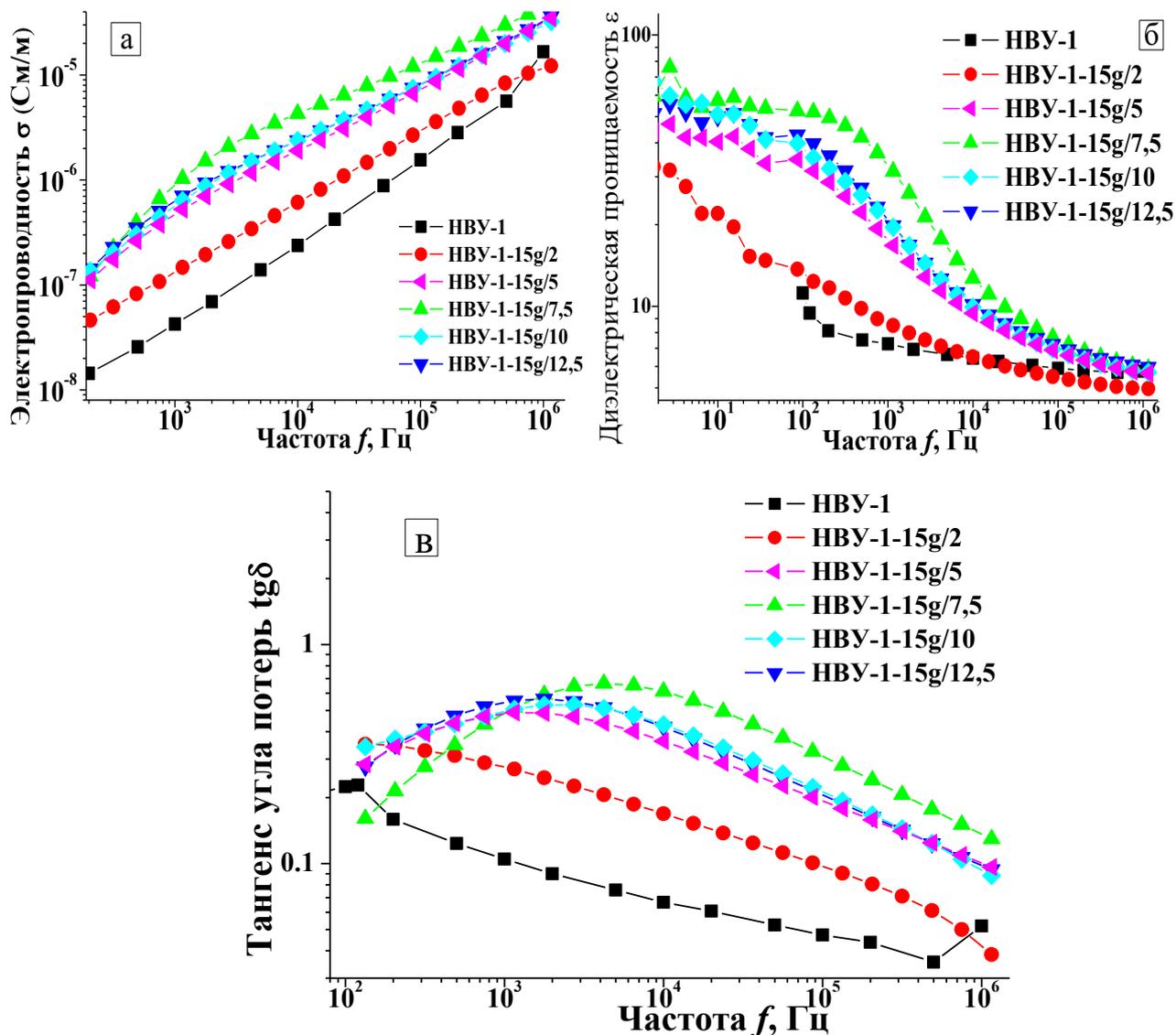


Рисунок 3.23 – Электрофизические свойства эпоксидных композитов на базе измельченных углеродных нановолокон ($p=10$ масс.%) при различной продолжительности измельчения (центростремительное ускорение шаров 15g)

Кривые тангенса угла диэлектрических потерь для систем ЭС/НВУ-15g/5 – ЭС/НВУ-15g/12,5 показывают релаксационный пик при $\sim 10^3$ Гц. Минимальное время релаксации показывает образец ЭС/НВУ-1-15g/7,5 (рисунок 3.23в). Появление такого релаксационного эффекта можно связать с введением в матрицу частиц размером менее 10 мкм. Содержание таких частиц повышается при продолжительности измельчения выше 5 мин.

Если сравнить показатели удельной площади поверхности НВУ-1 (по данным фотометрической седиментации) после измельчения при 15g и различных

значениях $\tau_{из}$, то влияние этого показателя на электрофизические свойства показано на рисунке 3.24. В целом, прослеживается, что повышение удельной площади поверхности углеродного наполнителя НВУ-1 приводит к повышению электрофизических свойств композитов.

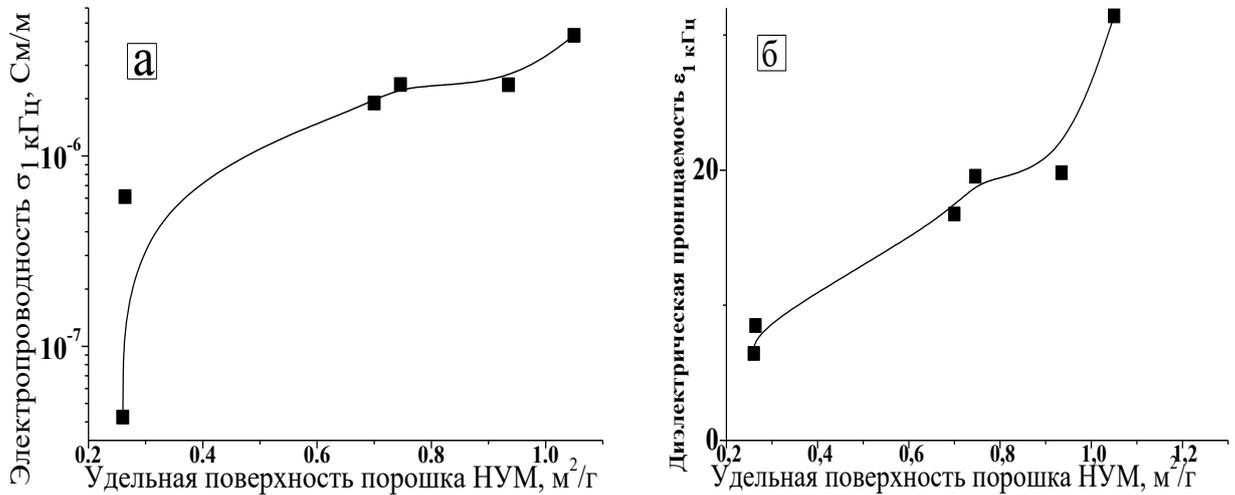


Рисунок 3.24 – Электрофизические свойства эпоксидных композитов на базе измельченных углеродных нановолокон НВУ-1 ($p=10$ масс.%) при различной продолжительности измельчения (центростремительное ускорение шаров 15g, $p=10$ масс.%) в зависимости от удельной площади поверхности

Стоит отметить, что на каждой из величины центростремительных ускорений шаров продолжительность измельчения по-разному изменяет электрофизические свойства. Зависимости влияния продолжительности измельчения на электрофизические свойства системы ЭС/НВУ-1 при центростремительном ускорении шаров 20g показаны на рисунке 3.25.

Так, аналогично ускорению 15g, измельчение при 20g приводит к росту электрофизических свойств. Если повышение электрической проводимости не так существенно, как при 15g, то при 20g и 10 мин обработки высокочастотная диэлектрическая проницаемость значительно выше (для системы ЭС/НВУ-20g/10 $\epsilon_{\infty}=14$).

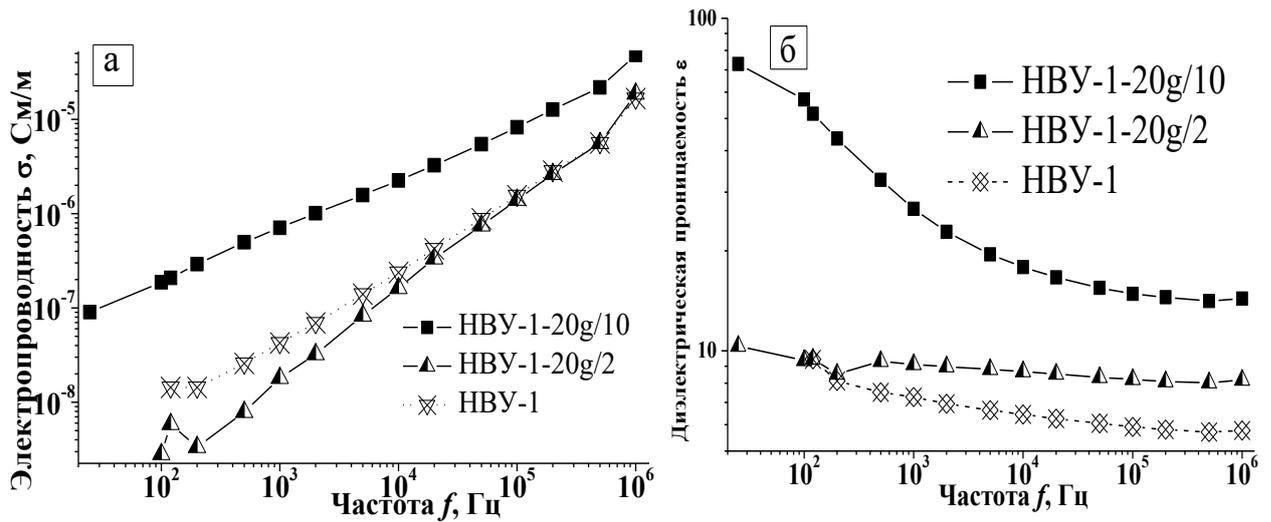


Рисунок 3.25 – Электрофизические свойства эпоксидных композитов на базе измельченных углеродных нановолокон НВУ-1 ($p=10$ масс.%) при различной продолжительности измельчения (центростремительное ускорение шаров 20g, $p=10$ масс.%)

Таким образом, высокоэнергетическое измельчение может успешно использоваться в качестве одного из перспективных способов модификации УНВ со структурой вложенных конусов, с целью повышению электрофизических свойств эпоксидных композиционных материалов. Композиты на базе измельченных УНВ показали повышенную диэлектрическую проницаемость при сравнительно малых концентрациях наполнителя. Для повышения электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композитов наиболее целесообразно использовать центростремительное ускорение шаров 15g и продолжительность измельчения 7,5 мин.

3.11 Различные методы приготовления композитов эпоксидная смола/многостенные углеродные нанотрубки и их роль в формировании электрофизических свойств

В предыдущих разделах было рассмотрено влияние методики приготовления композита ЭС/углеродные нановолокна, но она оказывает неодинаковое воздействие на наполнитель другого типа, внедренный в

эпоксидную матрицу. Основная модельная система, которая использовалась для оценки влияния методов приготовления композитов на их электрофизические свойства – ЭС/МУНТ-4060. Зависимости электрофизических свойств системы ЭС/МУНТ-4060, которая была получена методами механического перемешивания и УЗ-диспергирования наполнителя в ЭС, показаны на рисунке 3.26.

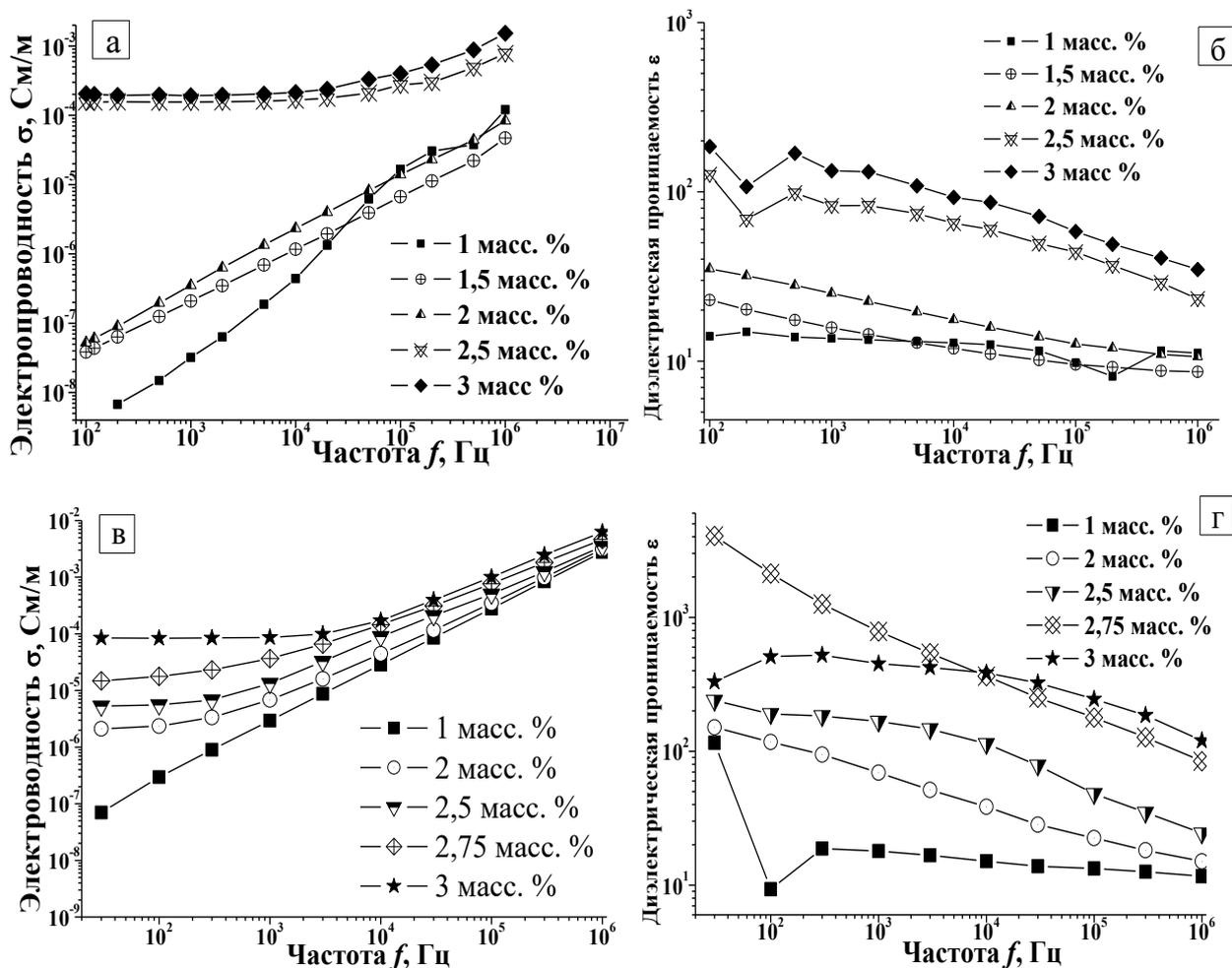


Рисунок 3.26 – Влияние методики приготовления на проводимость и диэлектрическую проницаемость системы ЭС/МУНТ-4060: а,б –УЗ-диспергирование в ЭС; в, г – механическое перемешивание наполнителя в ЭС

При низких частотах проводимость композиций варьировалась в районе 10^{-3} – 10^{-10} См/м. При переходе через порог перколяции в композите ЭС/МУНТ-4060 УЗС наблюдался существенный рост проводимости на несколько порядков (на низких частотах это соответствует 3–4 порядкам). Порог перколяции данной системы составил ~ 2 масс.%. При этом данное резкое изменение

электрофизических свойств наблюдается только в композиции, полученной ультразвуковым диспергированием.

При использовании метода механического перемешивания, четкий порог перколяции практически отсутствует, и изменение электрофизических свойств происходит плавно. Можно лишь в качестве значения порога перколяции принять величину $\sim 2,75$ масс.%, так как при $f \rightarrow 0$ в данной точке диэлектрическая проницаемость принимает максимальное значение [251].

Поскольку две рассматриваемые системы сильно отличаются друг от друга по изменению электрофизических свойств, то такая неравномерность в этом может сказаться при сравнении этих показателей. Например, при $p < 2$ масс.% МУНТ-4060 на низких частотах проводимость системы ЭС/МУНТ-4060 ПС выше на целый порядок по сравнению с ЭС/МУНТ-4060 УЗС. При $p > 2,5$ масс.% на низких частотах композит ЭС/МУНТ-4060 УЗС показывает электрофизические свойства выше в 8–10 раз. Если рассматривать высокочастотную область, то наилучшими характеристиками обладают композиты ЭС/МУНТ-4060 ПС. Например, при 1 МГц можно наблюдать, что электрическая проводимость системы ЭС/МУНТ-4060 УЗС изменяется в достаточно широких пределах $1,53 \cdot 10^{-3} - 8,8 \cdot 10^{-5}$ См/м. В то же время, композит ЭС/МУНТ-4060 ПС во всем диапазоне концентраций показал изменение электрофизических свойств в узкой области от $2,79 \cdot 10^{-3}$ до $6,3 \cdot 10^{-3}$ См/м.

Если рассматривать высокочастотную диэлектрическую проницаемость (рисунок 3.27), то система, полученная методом механического перемешивания, показывает себя лучше. На высокой частоте диэлектрическая проницаемость системы, приготовленной методом механического перемешивания ЭС/МУНТ-4060 ПС, выше по сравнению с методом ультразвукового диспергирования в ЭС и составляет $\epsilon = 120$ (3 масс.%). С одной стороны, это связано с тем, что каждый из методов приготовления формирует свое распределение наполнителя в матрице. С другой стороны, метод механического перемешивания можно рассматривать, как один из щадящих по отношению к наполнителю, по сравнению с использованием ультразвука.

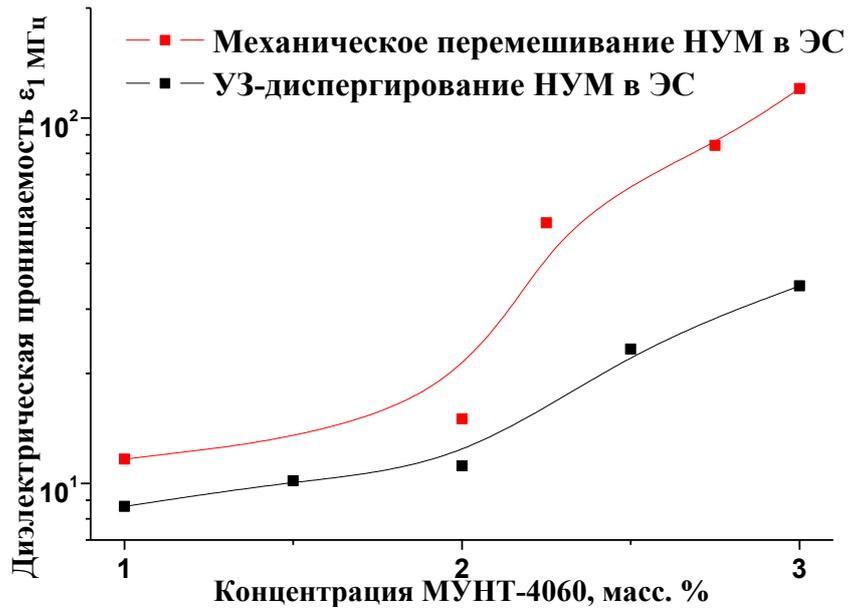


Рисунок 3.27 – Высокочастотная диэлектрическая проницаемость системы ЭС/МУНТ-4060, приготовленной различными методами

Показатели степени в скейлинговых уравнениях теории перколяции (1.1) и (1.2) показаны в таблице 3.11 (композит ЭС/МУНТ-4060 УЗС).

Таблица 3.11 – Значения показателей степени в скейлинговых уравнениях (1.1) и (1.2) для системы ЭС/МУНТ-4060 УЗС

Массовая концентрация наполнителя, %	x	$\pm x$	y	$\pm y$	$x+y$
1	1,144	0,1347	0,042	0,00869	1,186
1,5	0,913	0,03482	0,118	0,00639	1,031
2	0,808	0,01911	0,143	0,00301	0,951
2,5	0,458	0,05544	0,163	0,01316	0,621
3	0,575	0,0577	0,187	0,0105	0,762

Стоит отметить, что в классическом выражении сумма показателей степени $(x+y)=1$. Для всех концентраций наполнителя $(x+y) \rightarrow \sim 0,6-1,1$. В соответствии с этим, налицо отклонение системы ЭС/МУНТ-4060 ПС от классического

перколяционного поведения, как и в случае с композитами ЭС/НВУ-1. Только при $p=2,5$ масс.% $(x+y)=0,95$, показатели степени приближаются к единице (механизм межкластерной поляризации). Для диэлектрической проницаемости наблюдается существенное отклонение y от теоретических величин.

Показатели степени для системы ЭС/МУНТ-4060 ПС приведены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Значения показателей степени в скейлинговых уравнениях (1.1) и (1.2) для системы ЭС/МУНТ-4060 ПС

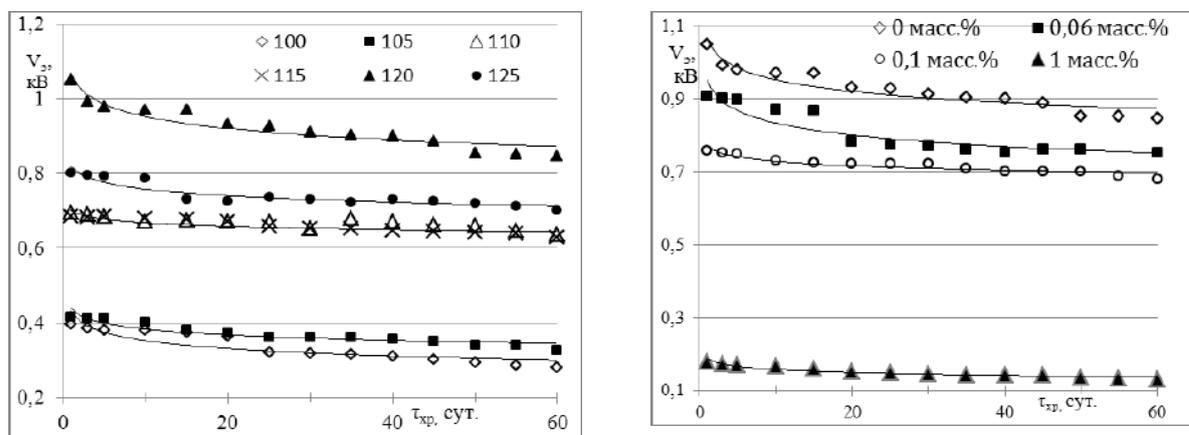
Массовая концентрация наполнителя, %	x	$\pm x$	y	$\pm y$	$x+y$
1	0,99	0,00135	1,65	0,75776	2,64
2	0,95	0,00249	0,23	0,00497	1,18
2,5	0,84	0,00699	0,16	0,0189	1
2,75	0,78	0,0048	0,47	0,0195	1,25
3	0,78	0,01424	0,075	0,0269	0,85

Аналогично предыдущей системе, сумма $(x+y)\approx 0,85-1,25$ (исключая $p=1$ масс.%). При $p=2,5$ масс.% $(x+y)=1$, что аналогично методу приготовления, использующему ультразвуковое диспергирование (механизм межкластерной поляризации).

3.12 Исследования электретированных эпоксидных композитов на базе необработанных и термически обработанных многостенных углеродных нанотрубок

Электреты достаточно широко применяются в различных областях техники и технологии, включая материалы на базе эпоксидных олигомеров. Использование углеродных наноматериалов позволяет улучшить эксплуатационные характеристики композитов. Поэтому исследование влияния концентрации наполнителя эпоксидной композиции на ее электретные свойства

Стехиометрически отвержденные Л-20 композиции на базе олигомера DER-331 исследовали при их одновременном отверждении и поляризации (рисунок 3.29а, без наполнителя).



а)

б)

Рисунок 3.29 – Изменение спада потенциала поверхности композитов на базе DER-331, стехиометрически отвержденных Л-20, при одновременной поляризации и отверждении (напряжение 5 кВ, 2 ч): а) в зависимости от температуры (без наполнителя); б) в зависимости от концентрации многостенных углеродных нанотрубок МУНТ-1020

Повышение температуры поляризации с 100 до 120°C приводило к росту потенциала поверхности полимерного электрета. Наибольшие электретные характеристики на 40 сутки хранения ($\sigma_{эф} = 0,819$ мкКл/м², $V_s = 0,901$ кВ и $E = 66,87$ кВ/м) и 60 сутки хранения ($\sigma_{эф} = 0,803$ мкКл/м², $V_s = 0,847$ кВ и $E = 62,3$ кВ/м) были достигнуты при 120°C. При 125°C наблюдалось некоторое снижение характеристик. Это можно объяснить двумя конкурирующими факторами. С одной стороны, возрастает частота пространственной сетки трехмерного композита, с другой стороны растет подвижность функциональных групп, которые способны участвовать в процессах поляризации. В то же время, для создания высококачественных композиционных материалов и устройств различного назначения могут быть использованы многослойные углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки МУНТ-1020 показывали отношение длины к

диаметру для этих частиц порядка 1000–5000, диаметр 60–80 нм, насыпная плотность 1,65 г/см³. На рисунке 3.30 приведены микрофотографии многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ-1020), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии и КР-спектр.

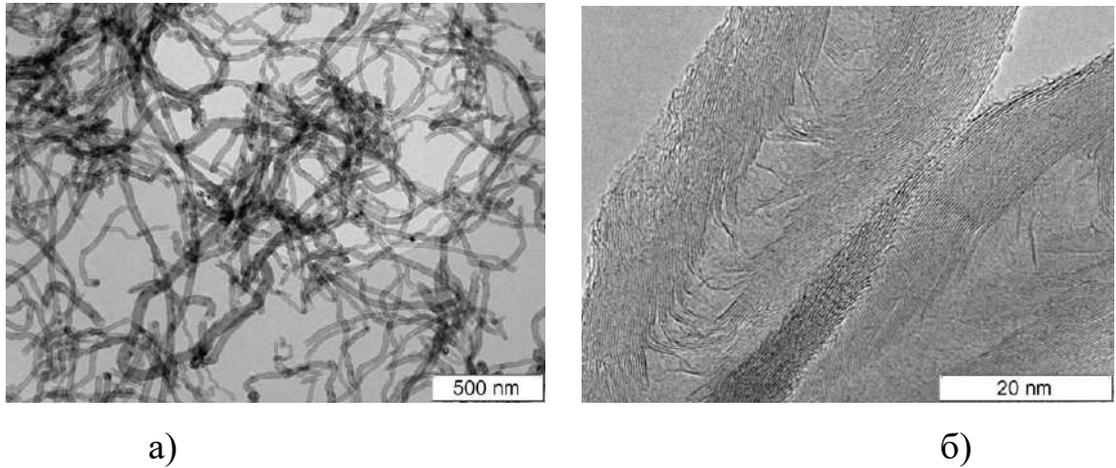


Рисунок 3.30 – ПЭМ-микрофотографии необработанных многослойных углеродных нанотрубок МУНТ-1020 (а, б)

На КР-спектрах видны два основных пика (рисунок 3.34 далее): D (1345 см⁻¹) и G (1573 см⁻¹), относящихся к разупорядоченной и графитовой структуре многослойных углеродных нанотрубок и их отношение составило 0,96, что являлось достаточно большим значением для углеродных нанотрубок и связано с большим количеством дефектов.

Значения электретных характеристик (V_3 , $\sigma_{3ф}$, E) на 60 сутки хранения для исследуемых образцов приведены в таблице 3.13. Можно отметить снижение электретных характеристик эпоксидных композитов с ростом добавления нанотрубок МУНТ-1020. При повышении содержания МУНТ-1020 наблюдается снижение параметров $\sigma_{3ф}$, V_3 и E образцов. Резкое снижение этих характеристик наступает при содержании 1 масс.%, что может быть связано с ростом проводимости композиции. При высокой степени наполнения полимеров углеродными нанотрубками (выше 0,5 – 1 %) в композиции формируются перколяционные кластеры, наличие которых негативно сказывается на их электретных характеристиках.

Таблица 3.13 – Электретные и механические характеристики полимерных композитов на основе олигомера DER-331, отвержденного стехиометрическим количеством Л-20, при различном содержании необработанных и термически обработанных нанотрубок МУНТ-1020 на 60 сутки хранения

Содержание нанотрубок в композиции, масс.%	$V_3, В$	$\sigma_{эф},$ мкКл/м ²	$E, В/м$	Твердость по Шору Н _D , усл. ед.*
Необработанные МУНТ-1020				
0	847	0,803	62300	77
0,02	470	0,275	29300	78
0,06	750	0,238	27500	77
0,10	681	0,319	38500	78
1,00	130	0,132	8300	81
Термически обработанные МУНТ-1020				
0	847	0,803	62300	83 (76)
0,02	361	0,167	17200	82 (79)
0,06	487	0,243	24100	79 (77)
0,08	875	0,830	65300	76 (74)
1,00	830	0,872	70800	81 (77)

* В скобках указана твердость неполяризованных композитов того же состава.

Несмотря на ухудшение электретных характеристик, механические свойства композиций, наполненных углеродными нанотрубками улучшаются. Введение углеродных нанотрубок снижает величину электретных характеристик эпоксидных композиций из-за повышения значений электропроводности композиций.

Для сравнения в качестве наполнителя так же использовали графитированные МУНТ (образец МУНТ-1020, обработанный при 2600°C). ПЭМ-микрофотографии показаны на рисунке 3.30. На рисунке 3.31 показаны значения

релаксации потенциала поверхности композитов. Зависимости показали схожий характер. На 50 сутки снижение потенциала поверхности электрета ЭС/МУНТ-1020-Т практически прекращается. На кривой V_s наблюдаются два участка: первый (в течение первых 10 суток) показывает быстрый спад V_s и второй, который наблюдается при больших временах хранения, характеризуется относительно стабильными величинами потенциала поверхности.

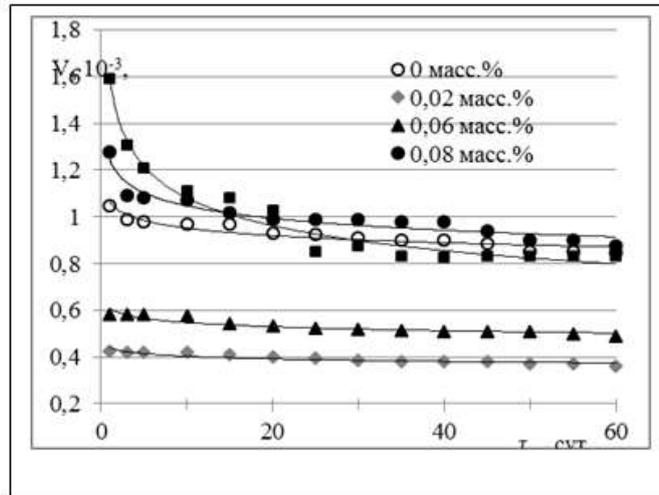


Рисунок 3.31 – Изменение спада потенциала поверхности композитов на базе DER-331, стехиометрически отвержденных Л-20, при одновременной поляризации и отверждении (напряжение 5 кВ, 2 ч) с добавлением термически обработанных многостенных углеродных нанотрубок МУНТ-1020

При использовании термически обработанных МУНТ видно, что электретные характеристики эпоксидных композиций меняются. Малые добавки МУНТ-1020-Т приводят к снижению $\sigma_{эф}$, V_s и E . При повышении содержания наполнителя 0,8 масс.% электретные характеристики полимера снижаются. Термически обработанные МУНТ показывают большой удельный заряд и потенциал поверхности (например, 0,132 мкКл/м² и 0,872 мкКл/м², для необработанных и термически обработанных МУНТ при 1,0 масс.%, соответственно). Это можно связать с повышением проводимости МУНТ после графитации. Согласно таблице 3.13 электретные характеристики композитов на

базе термически обработанных МУНТ-1020 выше по сравнению с необработанными.

Добавление электропроводных углеродных материалов в полимеры может приводить к нескольким эффектам, которые могут оказывать конкурирующее влияние на электретируемость. Также добавление таких наполнителей приводит к снижению степени свободы молекул олигомеров и снижению их гибкости, что связано с адсорбцией молекул олигомера наполнителем. Этот процесс затрудняет вращение дипольных группировок. Это также отрицательно влияет на электретируемость полимерных композиций. Следующим эффектом является эффект Максвелла-Вагнера, который вызван различием проводимости эпоксидного олигомера и углеродных нанотрубок. Это приводит к повышению электретных свойств композиций. Как правило, у необработанных МУНТ вклад в такие поляризационные процессы более высок и падает при термической обработке. Последним фактором, оказывающим влияние на электретные характеристики, является роль наполнителя в изменении подвижности различных кинетических единиц сшитого полимера. Это может приводить к изменению спектра времен релаксации электретного состояния и, как правило, вызывать увеличение величины и стабильности электретных характеристик композитов.

3.13 Изменение свойств многостенных углеродных нанотрубок в процессе термической обработки и их применение в реакциях выделения водорода (hydrogen evolution reaction)

Альтернативные способы получения водорода представляют значительный интерес для исследований в настоящее время, и углеродные нанотрубки являются потенциальным объектом для изготовления соответствующих электродов. В данном разделе проводилось исследование закономерностей электрохимического поведения МУНТ (исходных и термически обработанных) в реакциях выделения водорода. В качестве модельного образца использовался образец МУНТ-1020. Термическая обработка образца МУНТ-1020 проводилась в печи Таммана при 2600°C в течение 30 мин.

ПЭМ-микрофотографии углеродных нанотрубок МУНТ-1020 до и после термообработки показаны на рисунке 3.33. Исходные МУНТ были представлены многостенными нанотрубками с диаметром 10–20 нм с узким полым каналом, размером 3–5 нм. Поскольку исходный образец представлял собой коммерческий продукт, то можно увидеть, что он подвергался химической обработке, поскольку на микрофотографиях видны пустые кончики нанотрубок, из которых были удалены металлические наночастицы (рисунок 3.33в). Дефектность нанотрубок была достаточно высокой, что видно по микрофотографиям (рисунок 3.33в). Термическая обработка МУНТ приводила к увеличению упорядоченности в кристаллическом строении МУНТ и укрупнению кристаллитов с формированием «блоков» графеновых слоев, из которых состоят нанотрубки (рисунок 3.33е). По данным КР-спектроскопии (рисунок 3.34), термическая обработка приводила к снижению числа дефектов, что можно наблюдать по изменению отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$, которое составило 0,96 и 0,36 для исходного и термически обработанного образцов МУНТ-1020, соответственно.

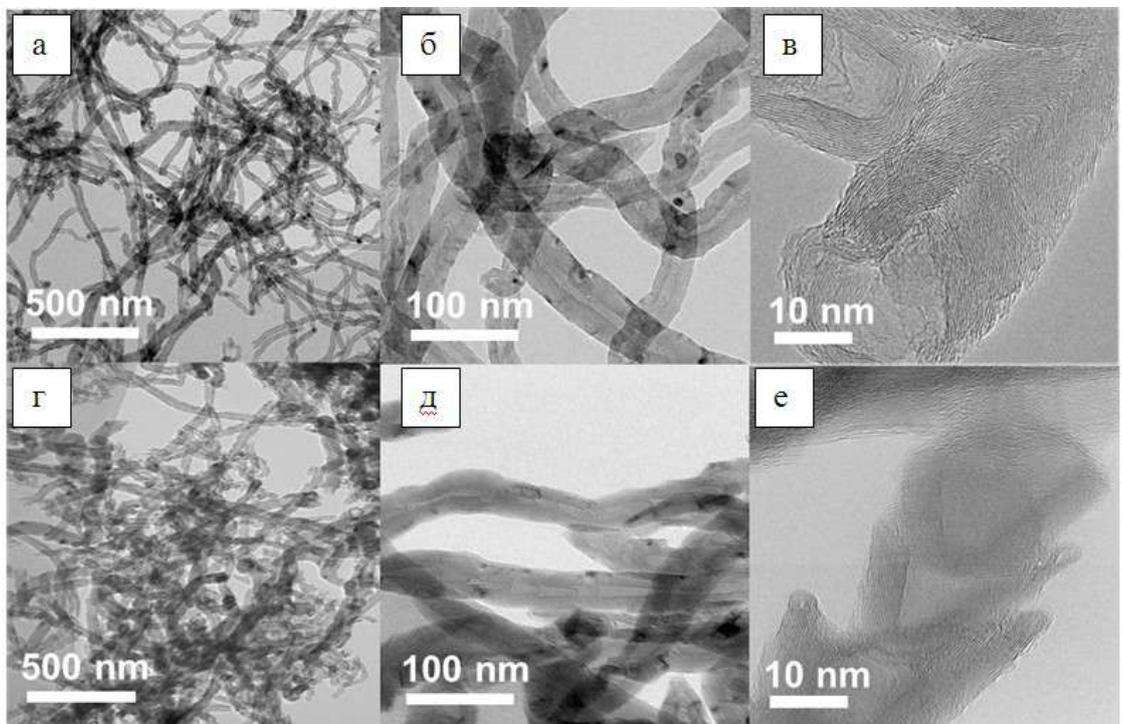


Рисунок 3.33 – ПЭМ снимки исходного (а-в) и термически обработанного (г-е) образцов МУНТ-1020

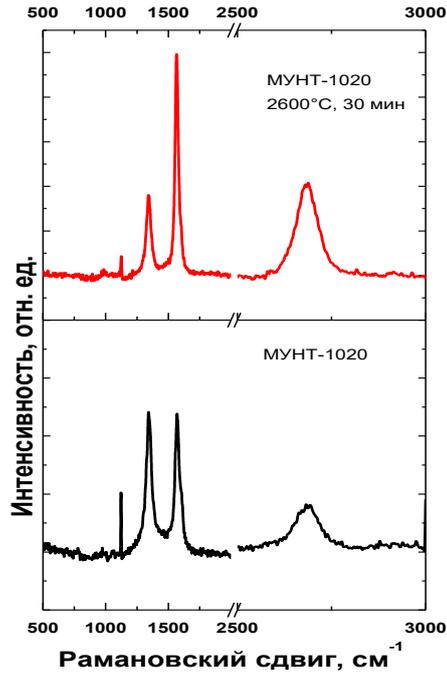


Рисунок 3.34 – КР-спектры исходного и обработанного образцов МУНТ-1020

Если рассчитать размер кристаллитов по формуле Tuinstra-Koenig $L_a = 2.4 \times 10^{-10} \lambda^4 (I_D/I_G)^{-1}$ [256], то для длины волны $\lambda = 514$ нм L_a составил 41,8 нм (МУНТ-1020) и 46,5 нм (термически обработанный образец МУНТ-1020), что подтверждает укрупнение кристаллитов при графитации материала.

Графитация не могла не отразиться на текстурных характеристиках материалов (таблица 3.14). Стоит отметить, что оба образца являются полностью мезопористыми. При этом термическая обработка незначительно влияла на поровый состав. Так, удельная поверхность снизилась с 128 до 116 м²/г, а средний размер пор повысился с 10,8 нм до 14,6 нм. Общий объем пор уменьшился. Вероятнее всего, упорядочение образца приводило к возникновению крупных пор между графитовыми пакетами. Кроме того, можно предположить, что перестройка структуры (упорядочение) приводила к некоторому снижению диаметра нанотрубок, что не может не отразиться на объеме пор материала.

Таблица 3.14 – Текстурные характеристики образца МУНТ-1020 до и после термической обработки

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Средний размер пор, нм	Общий объем пор, см ³ /г
Необработанные МУНТ-1020	128	10,8	0,346
Термически обработанные МУНТ-1020 (2600°С, 30 мин)	116	14,6	0,421

По данным РФЭС (рисунок 3.35) в спектрах C1s были обнаружены компоненты C–C (sp²), C–C или C–H (sp³), C–O, O–C=O, O–(C=O)–O и π–π* взаимодействие при 284,55, 285,03, 286,99, 288,65, 290,55 и 291,95 эВ, соответственно [257].

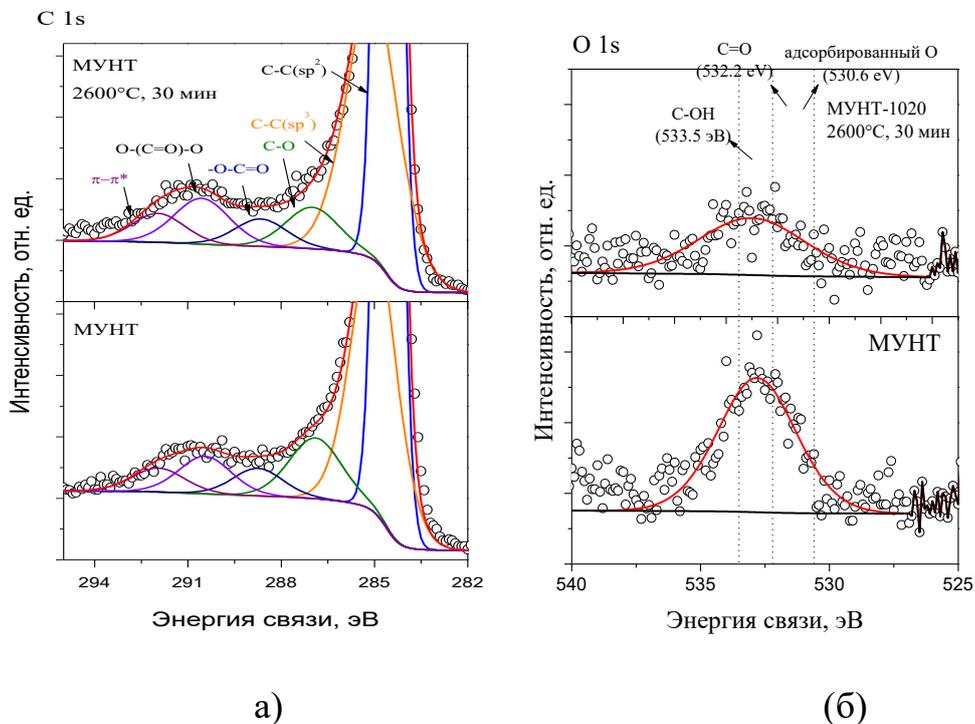


Рисунок 3.35 – РФЭС спектры (а) C1s и (б) O1s исходного и термически обработанного образцов МУНТ-1020

Соотношение концентраций компонентов фотоэлектронного спектра показаны в таблице 3.15.

Соотношение концентраций элементов в приповерхностном слое можно оценить по отношению площадей пиков O1s/C1s, которое при термической обработке снижалось с 4,09% до 2,29%. Преимущественное снижение концентрации поверхностных функциональных групп наблюдалось для компонента C–O.

Таблица 3.15 – Площади компонентов пика C1s и отношение площадей O1s/C1s рентгенофотоэлектронных спектров исходного и термически обработанного образцов МУНТ-1020

Образец	Площадь компонентов (%)						
	C–C sp ²	C–C, C–H sp ³	C–O	O– C=O	O– (C=O)– O	π- π* (shake- up)	O1s/C1s
Необработанные МУНТ-1020	56,16	27,11	6,80	2,98	4,25	2,70	4,09
Термически обработанные МУНТ-1020 (2600°C, 30 мин)	55,07	29,05	4,53	2,97	5,25	3,14	2,29

На рисунке 3.36 показаны кривые характеристик реакции выделения водорода.

Стеклоуглерод и исходный образец МУНТ-1020 показали достаточно низкие характеристики с высоким началом перенапряжения –0,49 В и –0,44 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ), соответственно. Интересно, что термообработанные МУНТ показали сильное снижение начала перенапряжения (–0,2 В относительно СВЭ). При –0,5 В относительно СВЭ, плотность тока составила 2,58 мА/см², что выше по сравнению со

стеклоуглеродом ($0,17 \text{ mA/cm}^2$) и исходными нанотрубками МУНТ-1020 ($0,36 \text{ mA/cm}^2$).

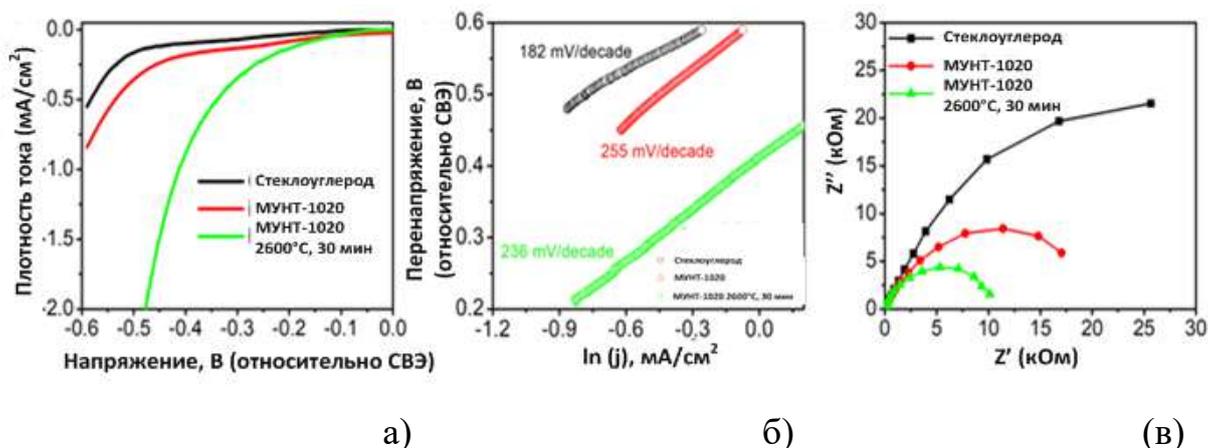
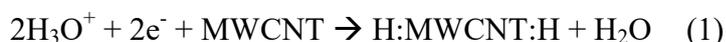


Рисунок 3.36 – Характеристики материалов, включающие зависимость плотности тока от напряжения (а), график Тафеля (б) и график Найквиста (в)

Данное явление можно объяснить двумя стадиями реакции: выделение водорода (1) и реакция рекомбинации (2) [258] (где MWCNT – обозначение многостенных углеродных нанотроек):



Сильное увеличение плотности тока для термообработанных нанотроек МУНТ-1020 указывает на лучшую разрядную реакцию по сравнению с исходными МУНТ-1020 и стеклоуглеродом. Можно предположить, что снижение дефектности МУНТ и повышение размеров кристаллитов привело к повышению электропроводности и повышению способности принимать электроны для разрядных реакций на катионной линейной развертке. Также снижение концентрации кислорода в форме функциональных групп могло приводить к образованию активных центров для перезарядки водородных атомов из воды при получении электронов. График Тафеля на рисунке 3.37б показал близкое поведение исходных (255 мВ/декада) и термообработанных МУНТ (236 мВ/декада), что указывает на стабильность свободной энергии Гиббса МУНТ после высокотемпературной обработки. График Найквиста показан на рисунке

3.35в и показывает, что радиус полукруга для термообработанных МУНТ ниже, по сравнению с радиусом кривых стеклоуглерода и исходных МУНТ. Это указывает на низкое сопротивление переносу заряда в реакции получения водорода у термообработанных МУНТ. Таким образом, низкое сопротивление переносу заряда, легкость в перезарядке атомов водорода, и активные центры в реакциях получения водорода доказывают превосходные свойства термообработанных МУНТ, как электрокатализатора. Для повышения характеристик в вышеописанных реакциях на МУНТ наносили Pt, которая показывает высокую активность в процессах получения водорода (рисунок 3.37).

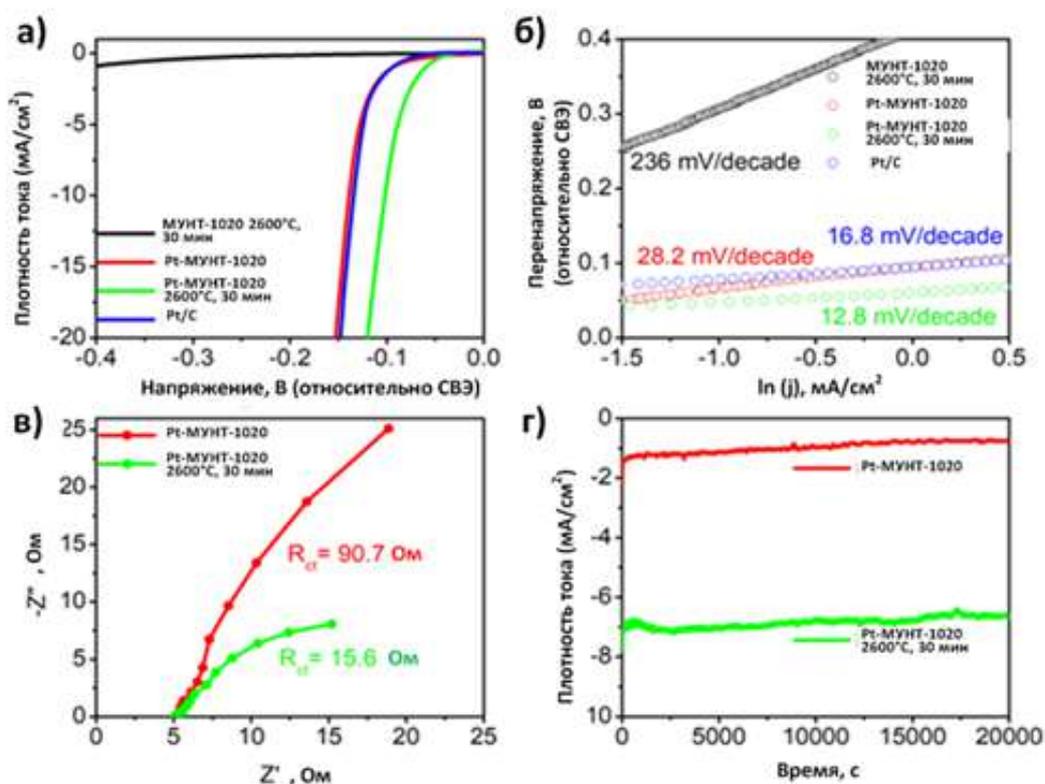


Рисунок 3.37 – Характеристики материалов, включающие зависимость плотности тока от напряжения (а) график Тафеля (б) для термообработанных МУНТ-1020 и композиции Pt-МУНТ-1020 (термически обработанные), в сравнении с индивидуальными исходными, обработанными МУНТ-1020 и их композициями с Pt. График Найквиста (в) и переходная плотность тока (г) исходных и обработанных МУНТ-1020

Система Pt-МУНТ-1020 показывает наклон графика Тафеля 28,2 мВ/декада и начало перенапряжения $-0,05$ В относительно СВЭ, что выше по сравнению с чистой платиной (16,8 мВ/декада и $-0,06$ В относительно СВЭ). Смешение H_2PtCl_6 и термообработанных МУНТ-1020 приводит к тому, что Pt^{6+} могут декорировать отрицательно-заряженную сеть нанотрубок, обеспечивая больше активных центров платины в реакции получения водорода, чем H_2PtCl_6 на стеклоуглеродном электроде. Хорошее электрохимическое поведение термообработанных МУНТ-1020 показано на рисунке 3.37в. Термообработанные МУНТ-1020 также показали высокий коэффициент электрохимического переноса (рисунок 3.36б), то есть они могут мгновенно доставлять электроны из катодного тока к активным центра платины для улучшения реакций разряда, что приводит к снижению потенциала начала перенапряжения.

Снижение перенапряжения также подтверждается достаточно низким сопротивлением системы Pt-МУНТ-1020 (2600°C , 30 мин) – 15,6 Ом по сравнению с Pt-МУНТ-1020 (90,7 Ом) (рисунок 3.36в). Стабильность электрохимических свойств подтверждается данными переходной хроноамперометрии для 20000 с при 0,1 В по отношению к СВЭ (рисунок 3.36г). Оба образца с платиной показывают стабильность плотности тока при длительном числе циклов.

Таким образом, было показано, что термическая обработка МУНТ улучшает электрохимические характеристики материала в реакции выделения водорода (hydrogen evolution reaction). Это связано главным образом с улучшением процессов транспорта заряда, связанным с повышением степени графитации и увеличением электрической проводимости материала. Термически обработанные МУНТ показали себя хорошей основой для нанесения Pt, и композиция Pt-МУНТ позволила достичь наилучших характеристики в реакции выделения водорода.

Заключение к главе 3

1. Было установлено, что при высокоэнергетическом измельчении НУМ в центробежно-планетарной мельнице степень разупорядоченности углеродного материала растет, снижается размер частиц наполнителя и сокращается длина

нановолокон. При продолжительности измельчения 7,5 мин и центростремительном ускорении шаров 15g минимальный размер частиц измельченного материала варьируется в диапазоне 2–4 мкм. Эту величину можно рассматривать, как предел измельчения и при дальнейшем измельчении размер частиц материала растет. Электрофизические свойства эпоксидных композитов повышаются при введении в матрицу нановолокнистого углеродного материала со структурой вложенных конусов с размером частиц менее 10 мкм. Высокэнергетическое измельчение данного материала приводит к снижению фактора формы частиц и достижению минимального значения, соответствующего частицам правильной сферической формы, $\Phi=1$.

2. Было установлено, что термическая обработка нановолокнистого углеродного материала, хоть и приводит к значительному росту степени графитации, а следовательно электропроводности материала, вызывает ухудшение электрофизических свойств эпоксидных композитов. Последний эффект наблюдается вне зависимости от структуры и текстурных характеристик углеродного нановолокнистого наполнителя, продолжительности и температуры обработки. Снижение электрофизических свойств эпоксидных композитов на базе графитированных НУМ может быть связано со снижением вклада межфазной поляризации и усилением ряда факторов, которые ограничивают перенос заряда между включениями проводящего углеродного материала в диэлектрической матрице. Кроме того, было обнаружено, что система эпоксидная смола/термически обработанные МУНТ так же показывает снижение электрофизических свойств по сравнению с исходными МУНТ. При этом в силу высокой степени графитации МУНТ, способ приготовления композита практически не оказывает существенного влияния на его проводимость и диэлектрическую проницаемость.

3. Был проведен анализ роли методов приготовления композитов на базе эпоксидного олигомера DER-331 и углеродных нановолокон НВУ-1 со структурой вложенных конусов. Было показано, что при малых концентрациях наполнителя ($p < 35$ масс.%) наиболее целесообразно использовать метод

ультразвукового диспергирования в растворителе. При концентрациях наполнителя выше порога перколяции $p > 35$ масс.% наиболее эффективным с точки зрения повышения электрофизических свойств является метод ультразвукового диспергирования в ЭС.

4. Были проведен анализ основных уравнений, позволяющих описывать электрофизические свойства эпоксидных композитов на базе углеродных нановолокон со структурой «вложенных конусов». Был сделан ряд допущений относительно морфологии включений углеродных нановолокон в эпоксидной матрице и было сформулировано модифицированное обобщенное правило смесей, что позволило достичь высокой степени сходимости экспериментальных и теоретических данных в более широком диапазоне концентраций наполнителя и частот переменного поля ($f > 2$ кГц и $\phi > 0,04$ для проводимости; $f > 10$ Гц и $\phi < 0,16$ для диэлектрической проницаемости). Полученная модель позволила провести описание диэлектрической проницаемости при частотах $f > 1$ кГц и объемных содержаниях наполнителя $0 < \phi < 0,224$ с точностью не хуже $\pm 1,5$ %.

5. Было показано, что использование термически обработанных МУНТ в качестве наполнителя электретированных эпоксидных композиций приводит к росту эффективной поверхностной плотности заряда и напряженности электростатического поля при концентрации выше 0,08 масс.%. Твердость электретированных композиций на базе термически обработанных МУНТ выше по сравнению с необработанными, что можно преимущественно связать с повышением электрической проводимости углеродных нанотрубок.

6. Было определено, что при использовании МУНТ в реакции выделения водорода (hydrogen evolution reaction) наилучшими электрохимическими характеристиками обладают термически обработанные МУНТ, что можно отнести к повышенной способности принимать электроны в разрядных реакциях. Было показано, что термически обработанные МУНТ являются хорошей основой для нанесения Pt и композиция Pt-МУНТ позволила достичь наилучших характеристики в реакции выделения водорода.

Глава 4. Синтез и свойства оксида графита и родственных материалов, используемых для различных функциональных применений

4.1 Влияние метода синтеза оксида графита на его физико-химические свойства

Несмотря на то, что синтез оксида графита исследуют достаточно давно, но в целом, отсутствуют четкие физико-химические закономерности, позволяющие получать различные модификации данного материала. Метод синтеза, количество реагентов, последовательность их введения во многом влияют на физико-химические свойства оксидов графита. Несмотря на значительное количество опубликованных данных, важным остается именно управление свойствами оксида графита на этапе синтеза, такими как соотношение C:O, уровень дефектности, степень графитации, электрическая проводимость, термостойкость, выход и многие другие.

Модифицированный метод Хаммерса использовался для синтеза оксида графита [69]. Методика получения трех образцов оксидов графита, исследуемых в данном разделе, приведена в главе 2 (раздел 2.7).

В общем виде: образец оксида графита №1 получали с использованием предварительной выдержки графита в смеси нитрата натрия (безводный) и серной кислоты (конц.) в течение 16 ч, а затем синтез проводился по стандартной схеме с добавлением перманганата калия, воды (10 мл) и малого количества пероксида водорода (21 мл) в систему. Образец №2 отличался от №1 только тем, что дополнительную выдержку графита в смеси $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ не использовали. В отличие от двух других образцов ОГ №3 был получен без предварительной выдержки в реакционной смеси, но вместо воды в систему вводили лед в количестве 230 г для более эффективного охлаждения реакционной смеси и более полного гидролиза. Пероксид водорода также был добавлен в количестве 210 мл, что в 10 раз превышало объем H_2O_2 , используемый в образцах №1 и №2. Таким образом, использование большего объема пероксида водорода должно было повысить содержание кислорода в системе, а добавление льда в систему вместо

воды позволяло вводить значительные количества воды без сильного разогрева реакционной смеси. Последнее часто имеет место при введении воды (даже при медленном введении) в систему, содержащую графит, нитрат натрия, перманганат калия, концентрированную серную кислоту.

Для характеристики оксидов графита важно определить общую концентрацию функциональных групп в материале. Термогравиметрия образцов оксидов графита при нагреве в инертной среде (аргон), позволяет провести оценку общего содержания функциональных групп в материалах по суммарной потере массы материала. В общем виде, повышение потери массы углеродного материала связано с большим количеством функциональных групп, образовавшихся в оксиде графита на этапе синтеза. Аналогичный подход использовался в работе [259]. Скорость нагрева ($2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) была выбрана сравнительно низкой, поскольку при повышении скорости выше $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ наблюдается взрывное расширение образца, что не позволяет получить качественные ТГ/ДСК-кривые. Таким образом, именно медленный нагрев позволяет максимально реализовать режим удаления функциональных групп с образованием преимущественно CO_x , H_2O , что соотносится с полной потерей массы материала.

ТГ-кривые образцов №1–3 при их нагревании в инертной атмосфере (Ar) показаны на рисунке 4.1.

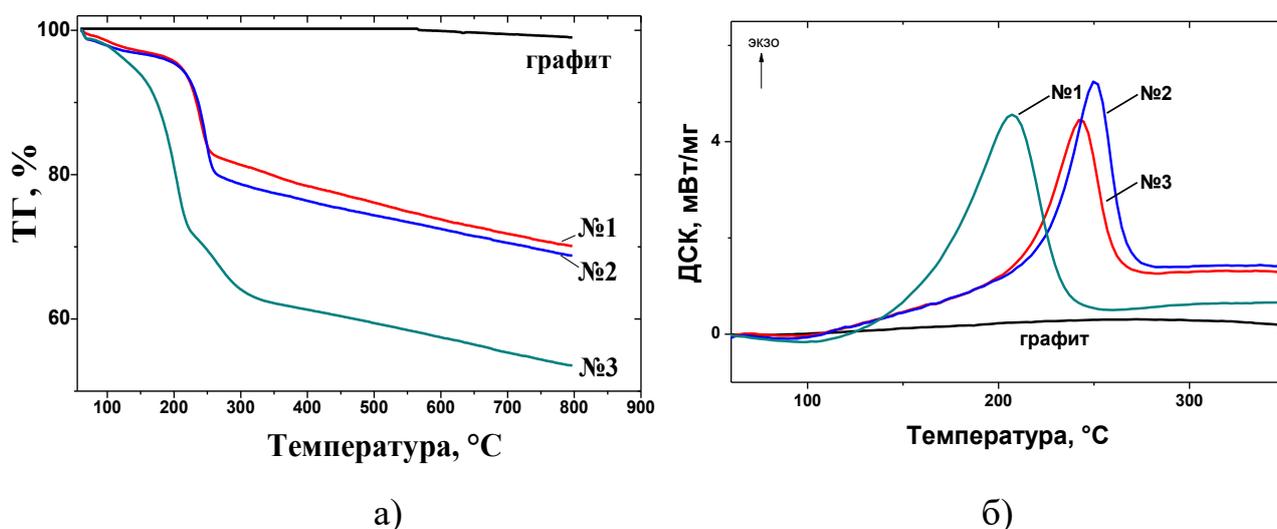


Рисунок 4.1 – ТГ-кривые (а) и ДСК-кривые образцов оксидов графита (б)
(Ar, скорость нагрева – $2,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$)

Графит, который использовался для получения оксида графита, обладал высокой чистотой. Например, при нагревании его в аргоне, образец практически не теряет массу, а остаточная масса материала после нагрева составила 99,0% (нагрев до 800°C). Этот факт свидетельствует о крайне низком содержании примесей в материале, включая низкое количество функциональных групп на его поверхности.

Результаты обработки данных ТГ/ДСК показаны в таблице 4.1. Если проанализировать потерю массы образцов, то этот показатель изменяется в ряду №3 (46,5%) > №2 (31,3%) > №1 (30,0%). Поскольку значения для образцов №2 и №1 являются сравнительно близкими, то можно заключить, что использование предварительной выдержки графита в смеси $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ (продолжительность 16 ч) не оказывает значительного влияния на общее содержание функциональных групп, и оно повышается незначительно. Это указывает на то, что время синтеза ОГ может быть значительно сокращено, за счет исключения этапа предварительной выдержки графита в смеси $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$. Похожая форма ТГ/ДСК-кривых данных образцов может свидетельствовать и о похожих физико-химических свойствах материалов.

Таблица 4.1 – Результаты анализа ТГ/ДСК-кривых образцов оксида графита

Образец	Остаточная масса, %	Суммарная потеря массы, %	Максимум пика* t_{\max} , °C	Начало пика* t_{onset} , °C	Конец пика* t_{end} , °C
№1	70,0	30,0	243	213	287
№2	68,7	31,3	250	214	299
№3	53,5	46,5	207	156	233

*Оксид графита при его нагревании дает единственный ДСК-пик, соответствующий восстановлению оксида графита с образованием, так называемого, восстановленного оксида графита (reduced graphite oxide) [220]. Пик связан с процессом разложения функциональных групп с образованием ряда газов (CO , CO_2) при нагреве, а также с удалением воды, интеркалированной в межслоевом пространстве.

Согласно базовой методике синтеза оксида графита по методу Хаммерса (Hummers), вода вводилась в реакционную смесь. Цель введения воды не была объяснена в работе Hummers и Offeman [69], но можно предположить, что ее роль заключалась в гидролизе интеркалированных соединений графита (ИСГ). В то же время введение воды в относительно агрессивную смесь, состоящую из NaNO_3 - H_2SO_4 - KMnO_4 , вызывает сильный разогрев, что может приводить к выбросам паров реагентов и появлению микровзрывов. Это не позволяет в достаточной мере масштабировать такой способ синтеза, оставляя его, как перспективный с точки зрения лабораторного масштаба, но для практического применения это не подходит. Поэтому для того, чтобы повысить эффективность окисления графита, была предложена несколько другая модифицированная методика синтеза ОГ, которая базировалась на методе Хаммерса. Так, при получении образца №3 реакционную смесь вливали в колбу со льдом. Это позволило охладить реакционную систему и ввести в ее состав значительно большее количество воды без появления взрывов и выбросов MnO_2 (которые многократно наблюдались на этапе предварительных экспериментов по получению ОГ оригинальной методикой Hummers и Offeman [69]). За счет использования льда температура системы возрастала, но незначительно. Можно предположить, что введение большего количества воды позволит произвести более полный гидролиз интеркалированных соединений графита, образующихся на начальных стадиях синтеза.

Вторым параметром, который модифицировали по сравнению с оригинальным методом Хаммерса, было количество пероксида водорода. В методике синтеза оксида графита №3 количество пероксида водорода было существенно увеличено (до 210 мл). Это позволило более полно произвести удаление MnO_2 , который образовывался в системе, и закономерно, добавление большего количества пероксида водорода привело к повышению количества выделяемого кислорода, который также принимал участие в окислении оксида графита. Согласно ТГ-данным образец №3 показал большее содержание

функциональных групп по сравнению с двумя остальными. Время синтеза при этом осталось сравнительно малым (105 мин) за счет того, что предварительную выдержку графита к смеси $\text{NaNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ не использовали.

Высокая концентрация функциональных групп в образце №3 могла быть вызвана взаимодействием большего количества H_2O_2 с MnO_2 согласно нижеприведенной реакции.



Однако стоит заметить, что с химической точки зрения, нельзя выделить какую-то одну реакцию или несколько реакций, которые бы вносили наибольший вклад в окисление графита. Это обусловлено тем, что в системе присутствует достаточно большое количество компонентов, которые туда вводились (KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4 и С(графит)), имеют место реакции с образованием различных малорастворимых или нерастворимых соединений, таких как MnO_2 и другие.

ДСК-кривые образцов оксида графита показали присутствие одного широкого экзотермического пика в диапазоне температур 156–300°C (рисунок 4.1б). Если рассматривать точку начала данного пика, то она практически одинакова для образцов №1 и №2 (~213–214°C), а максимумы находятся при температурах 243°C и 250°C, соответственно. У образца №3 присутствовал сдвиг пика в более низкотемпературную область (156–233°C). Максимум пика наблюдался при 207°C и это значение также ниже по сравнению с двумя другими образцами.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 4.2) показал, что в отличие от исходного графита (с $d_{002}=3,36 \text{ \AA}$), используемого для синтеза, в образцах №1–3 появляется пик в районе 7–9 \AA . Образец №1 имеет данный пик с межплоскостным расстоянием 7,69 \AA . Для образца №2 был характерен пик, который состоял из двух с максимумами, которые соответствовали межплоскостному расстоянию 7,53 \AA и 8,45 \AA (узкое плечо). У образца №3 наблюдались рефлексы с межплоскостным расстоянием 8,40 \AA и 7,92 \AA . Фаза графита с межплоскостным расстоянием ($d_{002}=3,36 \text{ \AA}$) присутствовала во всех образцах №1–3 в малых количествах. Судя по относительной интенсивности данного рефлекса,

содержание такой фазы снижалось в ряду №1–3. Согласно [61,62,90] непосредственное присутствие рефлексов с межплоскостными расстояниями 7,5–8,4 Å свидетельствовало об образовании оксида графита. Исходя из того, что в образце присутствует фаза графита, хоть и ее содержание мало, можно рассматривать полученные образцы, как оксиды графита. В последнее время в научной литературе упоминается термин частично окисленные оксиды графита (partially oxidized graphite oxides) [260] и с одной стороны можно было бы отнести полученные образцы к данному типу, но поскольку С:О образцов значительно ниже, образцы представляют собой скорее полноценные оксиды графита с незначительными включениями фазы графита. Даже повышение количества реагентов на этапах предварительных экспериментов не позволило полностью избавиться от фазы графита, поэтому ее присутствие скорее можно связать с исходным графитом, который достаточно был достаточно устойчивым по отношению к окислению.

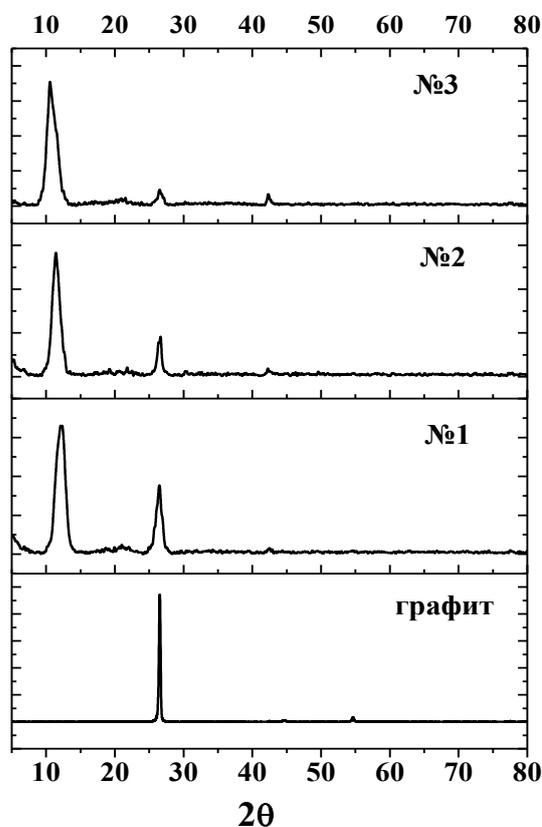


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы исследуемых образцов (Cu K α , $\lambda=1,54$ Å)

На рисунке 4.3 представлены РЭМ-снимки образцов №1–3. В общем случае, полученные материалы представляли собой графит, поверхность которого покрыта изогнутыми графитовыми частицами, что может указывать на его значительную дефектность. Образец №3 отличался большей дефектностью и несколько большей разупорядоченностью, по сравнению с №1 и №2. Несколько частиц MnO_2 были обнаружены на поверхности образца №3 в режиме BSE (back scattered electrons).

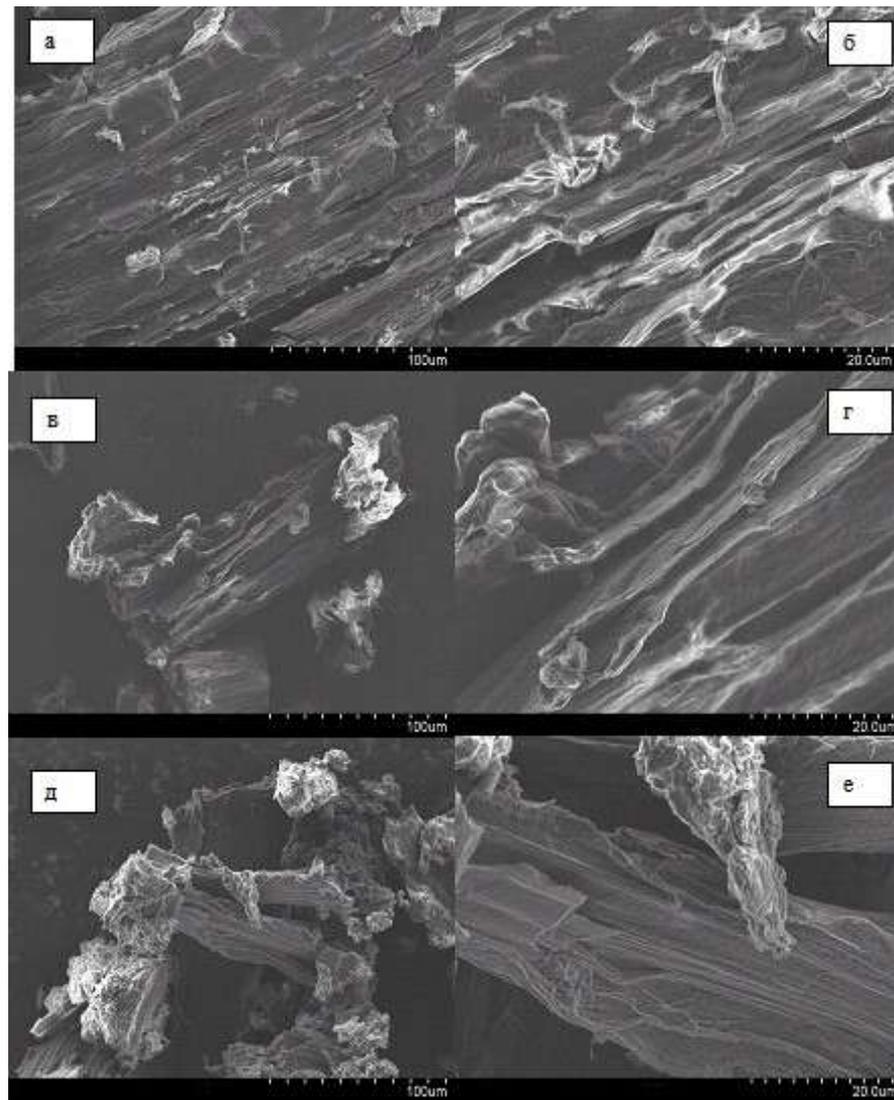


Рисунок 4.3 – РЭМ-снимки образцов оксида графита №1–3:

а,б – №1, в,г – №2, д,е – №3

Данные элементного состава образцов оксидов графита (энергодисперсионная спектроскопия) приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Элементный состав исследуемых образцов оксидов графита

Элемент	Содержание элементов, ат.%		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
C	66,25	68,36	65,46
O	32,81	31,12	33,15
S	0,37	0,32	1,24
K	0,07	0,06	0,10
Mn	0,50	0,14	0,05

Согласно таблице 4.2 содержание кислорода по данным ЭДС в образцах №1, №2, №3 составили 32,81 ат.%, 31,12 ат.% и 33,15 ат.%, соответственно. Атомные соотношения элементов C:O в данных образцах составляли: №1 – 2,02; №2 – 2,2; №3 – 1,98, что подтверждает несколько большее образование функциональных групп в образце №3 и согласуется с данными потери массы по ТГ. Если рассматривать качественный состав функциональных групп, то он практически одинаковый и по данным ИК-спектроскопии можно увидеть колебания, соответствующие C–O (1043 см^{-1}), C–O–C (1219 см^{-1}), C=O (1730 см^{-1}) группам (рисунок 4.4) [58,90]. Остальные образцы имеют идентичные спектры, то есть качественный состав функциональных групп закономерно не изменяется.

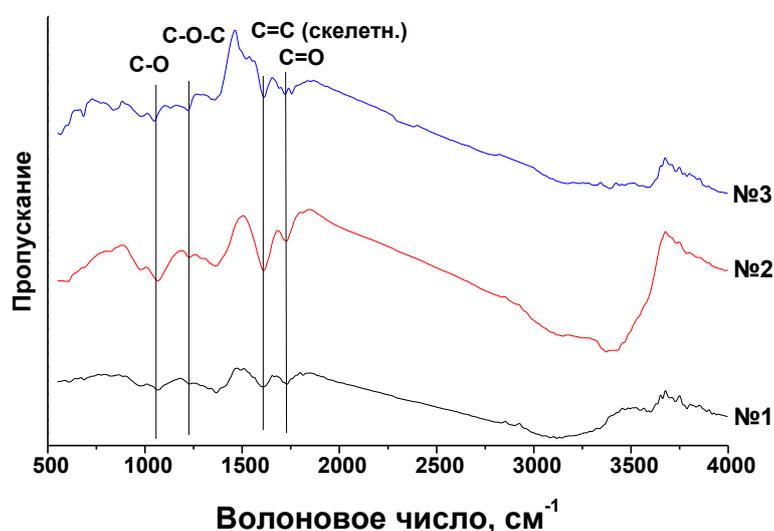


Рисунок 4.4 – ИК-спектр образцов оксидов графита №1–3

Присутствие серы в элементном составе материалов можно связать с образованием ИСГ с серной кислотой (остатки бисульфата графита в материале), либо серосодержащих групп ($-\text{SO}_2$). Во многих работах, посвященных методу Хаммерса, было обнаружено присутствие серы в оксидах графена и оксидах графита [261]. Наиболее высокое содержание серы было достигнуто в образце №3 и оно монотонно увеличивалось в ряду №1–3. Если учесть, что гидролиз бисульфата графита, который предположительно мог образоваться в системе, проходил достаточно полно у образца №3 в силу добавления достаточно большого количества воды и пероксида водорода, как реагента, при разложении которого образуется вода. Вероятнее всего сера в данных образцах присутствует в форме функциональных групп. Присутствие марганца в элементном составе образца, главным образом, указывает на образование MnO_2 – довольно частой примеси в составе оксидов графита и оксидов графена.

Часто для получения пористых графитов используют интеркалированный графит. Оксид графита, аналогично интеркалированному графиту, можно использовать для получения пористого восстановленного оксида графита. Чтобы оценить влияние степени окисленности полученных оксидов графита на пористость их термически восстановленных модификаций были получены два типа материалов.

Были проведены эксперименты по восстановлению образцов оксидов графита №1 и №3 в режиме программируемого нагрева (300°C , продолжительность выдержки 30 мин, скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Текстуальные характеристики образцов ОГ и ВОГ приведены в таблице 4.3. В таблице также приведены значения удельной емкости суперконденсаторов, в качестве электродов которых использовались исследуемые углеродные материалы (электролит $3\text{M H}_2\text{SO}_4$, скорость развертки 2 мВ/с).

Оксиды графита обладали крайне низкой удельной площадью поверхности ($2\text{--}5\text{ м}^2/\text{г}$), что характерно для подобного рода материалов. Наибольший средний диаметр пор показал образец №1 (221 \AA), но размер его пор был наименьшим.

Объем пор оксидов графита увеличивался в ряду №1–3, но, тем не менее, его величина была крайне низкой.

Таблица 4.3 – Текстульные характеристики образцов оксидов графита и термически восстановленных оксидов графита и удельная емкость суперконденсаторов на основе данных образцов

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Удельная емкость*, Ф/г
№1	2	1,181·10 ⁻²	221	32
№2	4	1,258·10 ⁻²	130	70
№3	5	1,577·10 ⁻²	155	6
№1-Т	287	1,827	263	7
№3-Т	157	0,919	239	8

* Скорость развертки 2 мВ/с.

Чтобы оценить различия в материалах, из образцов ОГ №1 и №3 были получены образцы вОГ. В отличие от классической методики получения этого материала, которая заключается в расширении материала при воздействии высоких градиентов температуры (нагрев в режиме термического удара), был использован метод программируемого нагрева. В отличие от термоудара, метод является более гибким, поскольку позволяет в существенной степени управлять синтезом за счет изменения температуры нагрева в более широких пределах. Помимо температуры нагрева, ключевыми параметрами процесса также могут являться время выдержки при максимальной температуре нагрева и скорость нагрева [93].

Восстановленные оксиды графита, в отличие от исходных оксидов графита, закономерно показывают более высокую пористость. Образование пор происходит при интенсивном выделении газа, как результат разложения функциональных групп в ОГ. При нагревании удельная площадь поверхности оксида графита №1 повысилась с 2 до 287 м²/г (№1-Т) и объем пор при этом возрос в ~150 раз. Средний диаметр пор при этом был выше в ~1,2 раза по сравнению с исходным образцом. После термического восстановления образца №3 был получен пористый графитовый материал с удельной площадью поверхности 157 м²/г. При этом, по сравнению с образцом №1, в данном образце было меньшее увеличение по объему пор по сравнению с исходным оксидом графита, а средний диаметр пор повысился в ~1,5 раза. Если сравнить степени окисленности материалов, то получается, что материал с более низкой степенью окисленности (№1) при его нагревании приводит к получению более пористых образцов. Помимо данных текстурных характеристик РЭМ-микрофотографии образцов восстановленных оксидов графита №1-Т и №3-Т показали высокую пористость (рисунок 4.5). В таких образцах образовывались пористые сегменты размерами порядка 4–8 мкм.

Из данных приведенных выше следует, что ВОГ, полученный из оксидов графита с меньшим содержанием функциональных групп дает большую степень расширения и закономерно более пористый материал. В то время как использование оксидов графита высокой степени окисленности не позволяет достичь высокой пористости образца. Очевидно, при получении пористых материалов из оксидов графита высокой окисленности большое количество газов и паров воды, выделяющихся при нагревании, способствует быстрому расширению образца через дефектные области, в то время как остальные пути для прохождения газовой фазы остаются неиспользованными. При выделении меньшего количества газовой фазы давление, создаваемое между графеновыми слоями не такое большое, и это дает возможность использовать все дефектные области, как пути ее прохождения.

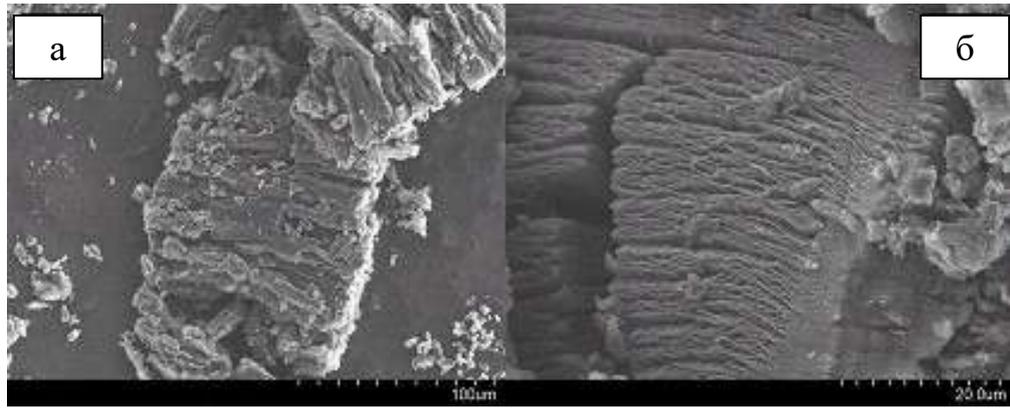


Рисунок 4.5 – РЭМ-снимки образцов восстановленного оксида графита №1-Т (а) и №3-Т(б)

На рисунке 4.6 для сравнения показаны ИК-спектры образцов №3 и №3-Т. Стоит отметить, что ИК-спектры образцов №1 и №3 идентичны и имеют практически одни и те же полосы, что и образцы вОГ. Интересно, что на ИК-спектрах некоторые спектральные полосы отсутствуют. Полоса, соответствующая колебаниям связи С–О (1043 см^{-1}) практически исчезает после термического восстановления образца. В то же время отчетливо сохраняется полоса С–О–С (1219 см^{-1}).

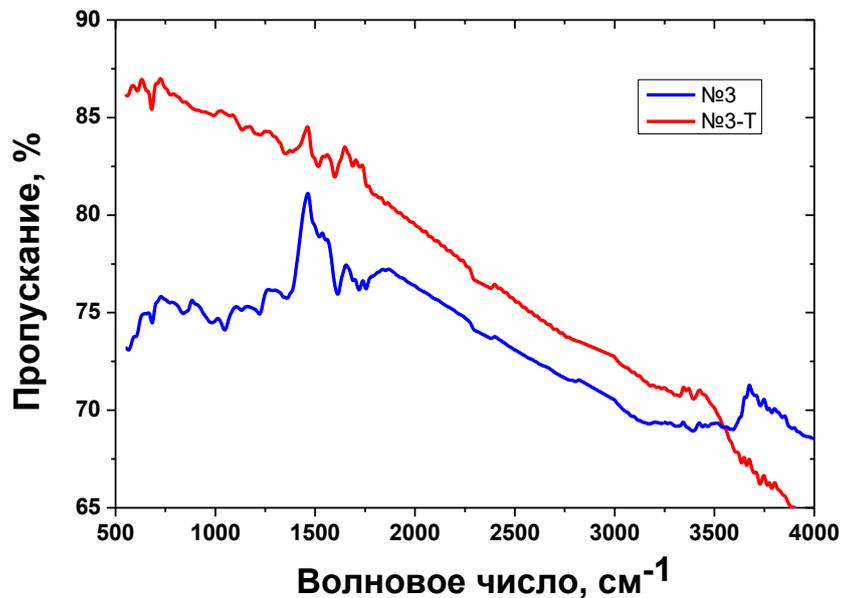


Рисунок 4.6 – ИК-спектры образцов №3 и №3-Т

Результаты элементного состава образцов вОГ, полученного с помощью энергодисперсионной спектроскопии, показаны в таблице 4.4. При нагревании содержание кислорода в образцах сильно снижается и С:О достигает 7,8 (№1-Т) и 6,7 (№3-Т).

Таблица 4.4 – Элементный состав образцов №1-Т и №3-Т (по данным ЭДС)

Элементы	Содержание, ат.%	
	№1-Т	№3-Т
С	88,31	86,49
О	11,36	12,83
S	0,19	0,30
К	0,08	0,05
Mn	0,05	0,33

Степень расширения (степень изменения объема) образца №1 была равна 11,0 (нагрев до 300°C). Полученные значения удельной площади поверхности данного материала сравнительно высокие для термически восстановленного оксида графита [262] и это объясняется использованием именно метода программируемого нагрева.

Описанные выше восстановленные оксидграфитовые материалы могут использоваться в суперконденсаторах, поскольку обладают достаточно высокой удельной поверхностью в совокупности с наличием поверхностных кислородсодержащих функциональных групп. На рисунке 4.7 показаны вольтамперные кривые образцов ОГ №1–3. Попытка объяснить достаточно высокие значения удельной емкости, которую показывают оксиды графита при их сравнительно низкой пористости, является очень сложной. Исходя из теоретических предпосылок, восстановленные оксиды графита имеют больше предпосылок для повышенной емкости, но, несмотря на высокие текстурные характеристики, их удельная емкость не превышала 7–8 Ф/г. Если рассматривать, что высокий вклад в заряд-разрядные процессы вносят функциональные группы, то как раз у оксидов графита достаточно высокое их количество, а при

восстановлении они частично удаляются. Одним из объяснений сравнительно высокой удельной емкости у оксидов графита было наличие незначительного количества MnO_2 в материале и его потенциальный вклад в псевдоемкость. Однако, отсутствие характерных пиков окислительно-восстановительных процессов на вольтамперной кривой указывает на отсутствие вклада диоксида марганца. В то же время на кривой отчетливо присутствует пик в районе 500 мВ для образца №1, соответствующий redox процессам $-CHO \leftrightarrow -COH$ [263].

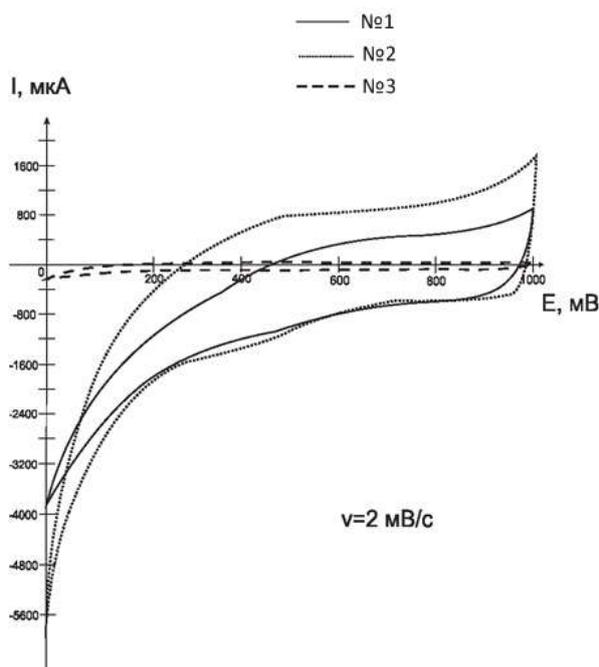


Рисунок 4.7 – Кривые циклической вольтамперометрии образцов оксида графита (электролит 3М H_2SO_4)

Стоит предположить, что два основных фактора влияют на удельную емкость материалов: текстурные характеристики и содержание функциональных групп. Поскольку текстурные характеристики ВОГ выше по сравнению с ОГ, то стоит выделить, что именно вклад функциональных групп оказывает определяющее влияние на удельную емкость. Таким образом, чем выше содержание функциональных групп, тем выше будет вклад окислительно-восстановительных процессов, связанных с их участием.

Вторым ключевым аспектом в получении оксида графита является количество реагентов, как фактор оптимизации в синтезе. Для дополнительной

оценки вклада количества реагентов в свойства получающегося оксида графита были проведены два дополнительных опыта. Был получен образец №4, в котором, как и в опыте №3 было взято 5 г графита, но количество всех остальных реагентов по массе было снижено в два раза (NaNO_3 1,25г + H_2SO_4 конц. 58 мл, KMnO_4 безводный – 7,5 г), а льда добавляли всего 50 г. Количество пероксида водорода оставалось тем же. Был получен также образец №5, в котором в отличие от №3 воду вообще не использовали, а на этапе добавления льда использовали замороженный пероксид водорода (температура замерзания $-0,89^\circ\text{C}$) в том же количестве. Схема синтеза представлена на рисунке 2.2 (глава 2).

Как видно, ИК-спектры образцов №4 и №5 были идентичны образцам №1–3 (рисунок 4.8), но в то же время ИК-спектроскопия не может дать исчерпывающую информацию об изменении количественного состава групп при модифицировании методики синтеза.

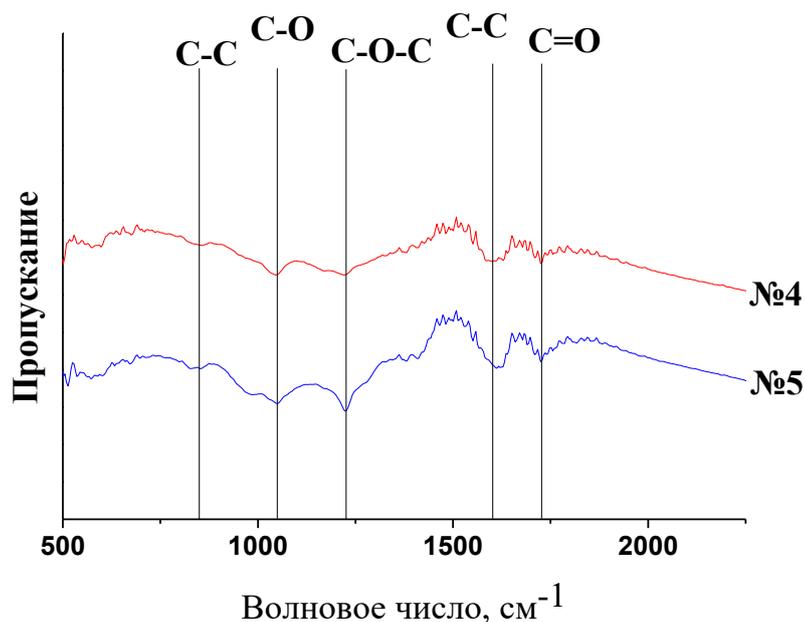


Рисунок 4.8 – ИК-спектры образцов №4 и №5

Для оценки количественного состава функциональных групп на поверхности оксидов графита от методики синтеза использовали титрование по методу Боэма (Boehm) [242]. Результаты показаны в таблице 4.5 ниже.

Таблица 4.5 – Количество функциональных групп, определяемое с помощью потенциометрического титрования по методу Бозма.

Образец	Содержание карбоксильных групп, мкмоль/г	Содержание лакто-групп, мкмоль/г
№4	600±27	520±20
№5	920±41	440±16

Содержание кислотных функциональных групп в изученных углеродных материалах очень высоко, и они представлены, главным образом, карбоксильными и лакто-группами. Фенольные группы (определяются путем обработки углеродных материалов NaOH) не представлялось возможным определить, поскольку чувствительности метода было недостаточно при крайне низких концентрациях таких групп. При использовании меньшего количества реагентов содержание карбоксильных групп в образце падает, поскольку образуется достаточно большое количество интеркалированных соединений графита, и их гидролиз проходит недостаточно полно. В то же время введение большего количества пероксида водорода и отказ от использования льда позволяет примерно в 1,5 раза увеличить содержание карбоксильных групп, но при этом концентрация лакто-групп несколько снижается (с 520 до 440 мкмоль/г). Если сравнить данные со стандартной методикой, которой может быть методика синтеза образца №3, то содержание фенольных и лакто-групп составило 670 мкмоль/г и 860 мкмоль/г, соответственно, и это указывает на то, что снижение количества реагентов неуклонно выражается в падении содержания функциональных групп, которое сильнее наблюдается именно для лакто-групп.

Таким образом, для получения оксида графита со сравнительно низкой степенью окисленности допустимо использование меньшего количества реагентов. В то же время, можно отказаться от введения воды (льда) при синтезе,

а вводить замороженный пероксид водорода. При этом полученное количество карбоксильных групп можно повысить в $\sim 1,5$ раза.

4.2 Исследование динамики синтеза оксида графита по модифицированному методу Хаммерса

Важным вопросом для оценки эффективности синтеза оксида графита с физико-химической точки зрения является установление динамики процесса синтеза. Если рассматривать метод Хаммерса, как один из наиболее перспективных, то существует ряд проблем для оценки скорости процесса. Реальную скорость процесса невозможно корректно определить в силу ряда причин, таких как наличие большого количества соединений, участвующих в процессе, и использование агрессивных реагентов (включая концентрированную серную и азотную кислоты, где последняя образуется при взаимодействии серной кислоты с нитратом натрия). Именно по этим двум причинам, контроль скорости процесса в динамике с использованием анализа жидкой фазы, на данный момент, является технически неосуществимой задачей. Анализ газов, выделяющихся при синтезе ОГ, также является малоинформативным и не несет значимой информации о реально происходящих процессах. Поэтому для установления динамики синтеза наилучшим подходом является анализ физико-химических характеристик оксида графита, образцы которого извлекаются в разные промежутки времени из реакционной смеси в виде проб (метод отбор проб).

Методика получения образцов (проб) описана в главе 2 (раздел 2.8). При проведении синтеза по модифицированному методу Хаммерса отбирали пробы оксида графита массой 30–50 мг, в различные промежутки времени (10 мин, 30 мин, 60 мин, 75 мин и 90 мин с момента начала синтеза). Пробы исследовали с помощью ТГ/ДСК, РЭМ, ЭДС, КР-спектроскопии, РФЭС. Данные о дефектности, химическом и фазовом составе образцов позволяли определить стадийность синтеза и оценить изменения, которые происходят с графитом, находящимся под воздействием сильных окислителей, на каждой стадии.

Термогравиметрия может использоваться для оценки содержания общего количества функциональных групп на поверхности образца и глубины окисления. ТГ-кривые, измеренные при нагревании образцов в потоке аргона, дают возможность оценить степень окисленности образца по суммарной потере массы. Безусловно, невозможно определить конкретный вклад каждой из функциональных групп в суммарную потерю массы, но интегральный выход газов, получающихся при нагревании образца пропорционален содержанию групп и интеркалированной воды [264,265]. Результаты термического анализа представлены на рисунке 4.9 и в таблице 4.6.

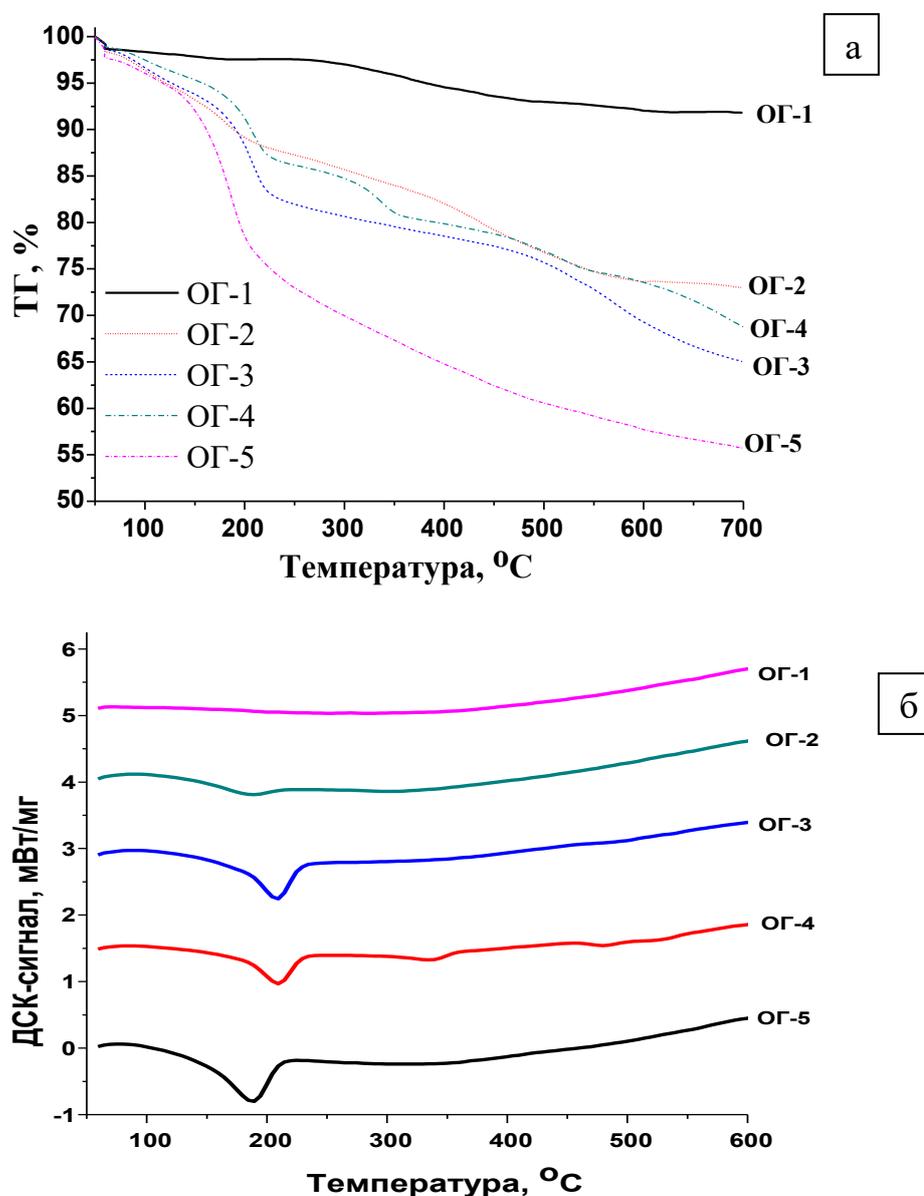


Рисунок 4.9 – ТГ- (а) и ДСК-кривые (б) полученных образцов (Ar, скорость нагрева – 1°C/мин)

Наиболее сильное окисление зафиксировано после 10 мин с момента добавления KMnO_4 . В то же время образование оксида графита можно установить по наличию экзотермического ДСК-пика, и на начальном этапе при смешении компонентов графит- NaNO_3 - H_2SO_4 , этот пик отсутствует. Характерная потеря массы образца при нагревании связана с удалением кислородсодержащих функциональных групп. То есть, полученный материал ОГ-1 – это окисленный графит, но не оксид графита, поскольку на данной стадии образования интеркалированных соединений графита не происходит.

Далее в систему добавляется перманганат калия, и она выдерживается при 0°C . Появление пика на ДСК-кривой (образец ОГ-2) указывает на образование оксида графита. В то же время низкая энтальпия процесса (-78 Дж/г), по данным ДСК, указывает на тот факт, что образец, хоть и представляет собой оксид графита, но вероятнее всего очень слабо окисленный. Более интенсивное образование оксида графита начинается после 30 мин с момента начала синтеза, что совпадает с повышением температуры реакционной смеси до 35°C . Именно с этого момента можно считать процесс образования оксида графита более полным.

Таблица 4.6 – Данные обработки ТГ/ДСК-кривых образцов ОГ-1–ОГ-5 (Ar, скорость нагрева – $1^\circ\text{C}/\text{мин}$)

Образец	Полная потеря массы, %	Температура начала ДСК-пика*, $^\circ\text{C}$	Максимум ДСК-пика*, $^\circ\text{C}$	Конец ДСК-пика*, $^\circ\text{C}$	Тепловыделение, Дж/г
ОГ-1	9,6	-	-	-	-
ОГ-2	25,08	154	188	214	78
ОГ-3	33,09	188	210	226	264
ОГ-4	31,25	184	210	228	198
ОГ-5	44	160	184	202	652

*Данные представлены для пика, соответствующего восстановлению оксида графита [266].

Образец ОГ-4 показывает совершенно различную ДСК-кривую, отличающуюся от всех остальных. На кривой представлены 4 характерных пика: в области низких температур – экзотермический пик разложения функциональных групп; экзотермические пики при 307–360°C (максимум – 335°C), сросшийся пик в диапазоне 459–549°C, состоящий из двух пиков с максимумами при 483°C и 532°C (рисунок 4.10а).

Экзотермический пик в районе 160–202°C можно отнести к разложению функциональных групп и этот диапазон несколько отличается от данных опубликованных в литературе. Например, Talyzin и соавторы измеряли температуру восстановления оксида графита, полученного по методу Хаммерса, которая находилась в районе 213–220°C [90].

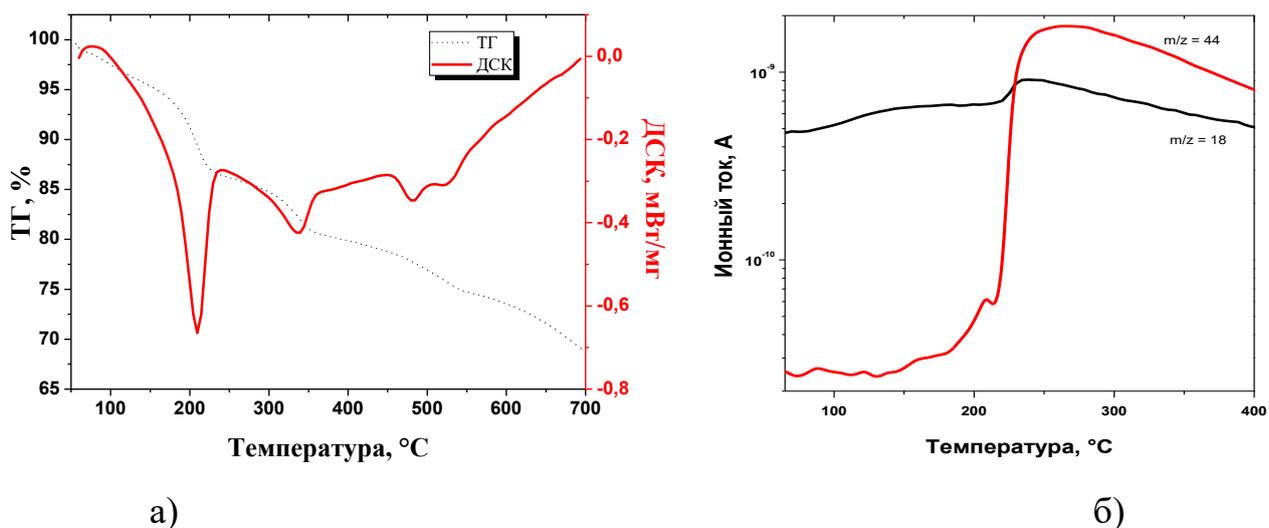


Рисунок 4.10 – ТГ/ДСК-кривые образца ОГ-4 (а); Зависимость ионных токов от температуры при массовых числах $m/z=18$ и $m/z=44$, полученных при масс-спектрометрии газовой фазы в процессе термического анализа образца ОГ-4 (б)

Сравнение термического поведения образца ОГ-5 с литературными данными по ТГ/ДСК представлены в таблице 4.7. Разложение функциональных групп при нагреве ОГ также подтверждается данными масс-спектрометрии газовой фазы, которая выходила из термического анализатора и поступала на детектор квадрупольного масс-спектрометра (рисунок 4.10б).

Таблица 4.7 – ТГ/ДСК данные образца ОГ-5 и их сравнение с литературными данными

Ссылка	Полная потеря массы*, %	Начало ДСК-пика, °С	Максимум ДСК-пика, °С	Конец ДСК-пика, °С	Тепловыделение**, Дж/г	Метод синтеза	Газовая атмосфера ТГ/ДСК измерений
Данная работа	44	160	184	202	652	Модифицированный метод Хаммерса	Ar
[90]	28	-	558	-	1080	Метод Броди	N ₂
[83]	-	150	-	-	1600	Модифицированный метод Хаммерса	N ₂
[267]	-	-	~180	-	1360	Модифицированный метод Хаммерса	-
[57]	-	-	~210	-	6000–8000	Модифицированный метод Хаммерса	N ₂

* Определяется по данным ТГ.

** Величина зависит от скорости нагрева образца.

Следует отметить, что пики, характерные для образца ОГ-4 также присутствуют на термограмме ОГ-3, но их интенсивность крайне мала. Причем, добавление пероксида водорода приводит к исчезновению данных пиков, как результат восстановления оксида графита.

При этом, терминологически трудно назвать процессы, происходящие в оксиде графита разложением, поскольку это, скорее всего, восстановление оксида графита, сопровождающееся выделением газа и соответствующим экзотермическим эффектом. Более того, необходимо учесть, что продукты, выделяющиеся в газовую фазу, это результат не только непосредственного разложения функциональных групп, но в том числе и их трансформации в другие группы с последующим разложением [102].

Для оценки динамики процесса достаточно информативными являются ДТГ-кривые образцов, представленные на рисунке 4.11. Увеличение времени реакции приводит к появлению на кривых широкого ДТГ-пика в диапазоне 145–207°C. Как видно, образец ОГ-1 обладает самой низкой скоростью потери массы. Данный пик появляется, начиная с образца ОГ-2 и состоит из двух сросшихся пиков: первый с максимумом при 93°C и второй при 180°C; это указывает, что пик состоит из двух процессов, таких как выделение физически связанной воды, а второй – непосредственное выделение CO, CO₂, H₂O, как результат разложения функциональных групп. Интересно, что более глубокое окисление образца приводит к снижению интенсивности первого пика и повышению интенсивности второго. Таким образом, для образцов ОГ-4 и ОГ-5 можно наблюдать всего лишь один пик в районе 190–228°C.

Рассматривая термическую стойкость функциональных групп при нагревании, можно выделить следующие основные температурные диапазоны, связанные с выделением ряда функциональных групп: 1 – удаление физически связанной влаги (50–150°C); 2 – разложение карбоксильных и гидроксильных групп с выделением CO₂ и H₂O, включая удаление интеркалированной воды (150–400°C); 3 – разложение ангидридных групп (400–600°C) с образованием CO и CO₂ [101]; 4 – разложение лактонов и эфиров (600–800°C), что также сопровождается выделением CO и CO₂. При дальнейшем повышении температуры выделяется CO, как результат разложения наиболее стабильных хинонов [100].

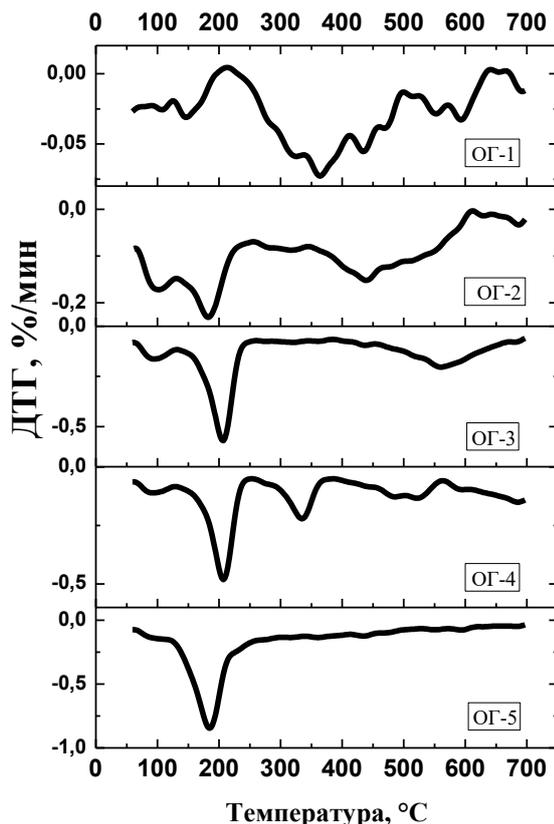


Рисунок 4.11 – ДТГ-кривые образцов ОГ-1 – ОГ-5 (Ar, скорость нагрева – 1°С/мин)

Динамика образования оксида графита может быть оценена по данным энергодисперсионной спектроскопии по отношению элементов С:О (рисунок 4.12а). В соответствии с данными ЭДС, ОГ-2 и ОГ-3 образцы содержали больше кислорода по сравнению с остальными образцами, и значения С:О составили 0,51 и 0,54 (ат.), соответственно. Отношение С:О образцов ОГ-4 и ОГ-5 находились на примерно одинаковом уровне – 2,0 (ат.). РЭМ-снимки образцов практически не различаются, поэтому на рисунке 4.12б-г представлены микрофотографии образца ОГ-5.

Данные изменения фазового состава образцов графита при их окислении по модифицированному методу Хаммерса представлены на рисунке 4.13. Фаза графита присутствует у всех образцов ($2\theta=26^\circ$) и ее концентрация снижается с ростом времени синтеза.

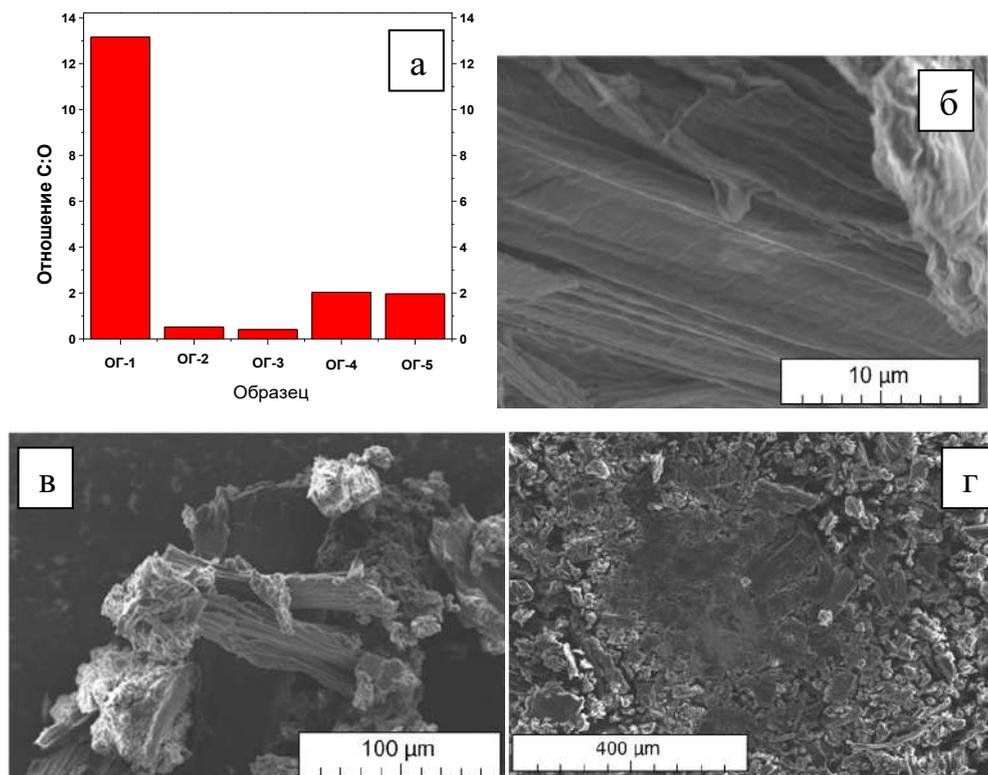


Рисунок 4.12 – C:O отношение (ат.), полученное по данным ЭДС (а), и РЭМ-снимки образца ОГ-5 (б-г)

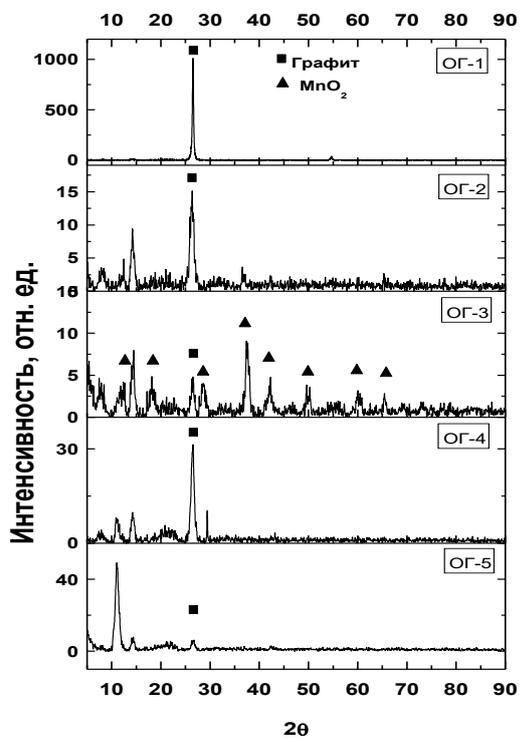


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы образцов ОГ-1 – ОГ-5 (Cu Kα, λ=1,54 Å)

Как можно видеть из рисунка 4.13, по площади 002 рефлекса можно сделать вывод, что количество фазы графита наибольшее в образце ОГ-1, что также подтверждается ЭДС-данными (атомное отношение С:О – 13). Присутствие на рентгенограммах пиков с углом 2θ менее 26° можно отнести к образованию фазы оксида графита. На спектрах присутствует характерный пик, который отвечает за образование оксида графита – $2\theta = 11,1^\circ$ (межплоскостное расстояние 7,96 Å). Добавление KMnO_4 приводит к появлению рефлексов, относящихся к MnO_2 фазе в составе образца ОГ-3. Диоксид марганца (MnO_2), соответствует карточке #72-1982 PDF базы данных (образец ОГ-3). Содержание MnO_2 в ОГ-3 можно установить с помощью программы анализа профилей пиков Powder Cell 2.4 и по данным этой программы образец ОГ-3 содержит 31,8 ат.% MnO_2 . Согласно РФА образование ОГ началось с образца ОГ-2, однако, по данным ДСК можно сделать вывод, что полноценное образование фазы оксида графита начинается с образца ОГ-3. Отсутствие рефлексов, относящихся к диоксиду марганца, связано с добавлением H_2O_2 , который переводит его в растворимую форму. Различия в интегральной интенсивности 002 рефлекса для образцов ОГ-4 и ОГ-5 может быть связано с сильным окислением графита в результате добавления H_2O_2 .

КР-спектроскопия позволила оценить изменение дефектности образцов. Характерные спектры образцов представлены на рисунке 4.14. В общем виде, КР-спектры были представлены двумя основными пиками: D ($1349\text{--}1356\text{ см}^{-1}$) и G ($1576\text{--}1590\text{ см}^{-1}$), основные параметры которых представлены в таблице 4.8. Отношение интенсивностей пиков $I(\text{D})/I(\text{G})$ показывает информацию о степени разупорядоченности углеродного материала [256]. Согласно значениям $I(\text{D})/I(\text{G})$, образец ОГ-1 был наиболее близок к графиту, поскольку пробу брали во время 10 мин от момента начала синтеза, и значительное изменение дефектности еще не произошло. Сильная люминесценция препятствует возможности получения качественного спектра и не позволяет оценить интенсивности пиков D и G для образца ОГ-2. Образцы ОГ-3 – ОГ-5 показали практически одинаковое значение степени разупорядоченности $I(\text{D})/I(\text{G})$, и это отношение варьировалось в

диапазоне 0,88–0,91. Оно несколько снижалось при увеличении времени синтеза с 30 до 90 мин. Снижение этого отношения можно связать с ростом содержания sp^3 углеродных атомов в образце, что хорошо коррелирует с данными РФЭС, представленными в следующем подразделе. Чем сильнее окисление образца, тем ширина пика G становится выше, и положение пика сдвигается с $1580,8 \text{ см}^{-1}$ (ОГ-3) до $1590,5 \text{ см}^{-1}$ (ОГ-5). Пик D в то же время сужается.

Таблица 4.8 – Результаты обработки КР-спектров образцов

Образец	Положение пика D, см^{-1}	Полушири на пика D, см^{-1}	Положение пика G, см^{-1}	Полуширина пика G, см^{-1}	I(D)/I(G)
ОГ-1	1349	130,85	1576	22,24	0,092
ОГ-2	-	-	1570	36	-*
ОГ-3	1358,5	174	1580,8	80,7	0,91
ОГ-4	1358,2	161,5	1587,2	73,1	0,87
ОГ-5	1356	120,2	1590,5	70,3	0,88

* Сильная люминесценция не позволила оценить параметры спектров

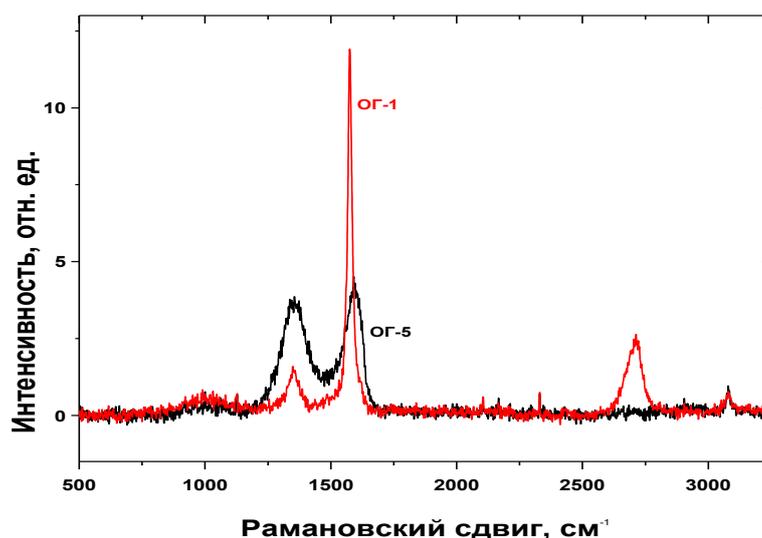


Рисунок 4.14 – КР-спектры образцов ОГ-1 и ОГ-5 (Ar лазер, $\lambda=514 \text{ нм}$)

Результаты описания $C1s$ рентгенофотоэлектронного спектра образцов показаны в таблице 4.9. В соответствии с литературой [268], первые два

интенсивных пика при 284,3–284,4 эВ и 285,0–285,2 эВ соответствовали атомам углерода в sp^2 -гибридизации (рисунок 4.15) и атомам углерода в sp^3 гибридизации (C–C, C–H связи). Отношение интенсивностей данных двух пиков позволяет оценить степень графитации образцов ОГ, изъятых из реакционной смеси в различные промежутки времени, которая составляет: ОГ-1 (100%), ОГ-2 (78,5%), ОГ-3 (51,0%), ОГ-4 (29,4%), ОГ-5 (24,3%). Три других пика в районе 286,2–286,7, 287,1–287,9 и 288,4–289,4 эВ, соответствуют углероду химически связанному одинарной связью с кислородом (C–O); углероду, связанному двойной связью с кислородом (C=O), и углероду в составе карбоксильных C(O)O групп, соответственно. Существуют также сателлиты в районе 290,5–290,6 эВ, соответствующие π - π^* взаимодействию. Данные концентрации элементов в образцах представлены в таблице 4.9. Содержание углерода в sp^2 форме образца ОГ-1 подтверждает тот факт, что образец находится ближе всего к графиту по своему химическому составу, который включает некоторое незначительное количество функциональных групп на поверхности. Добавление $KMnO_4$ вызывает сильное окисление графита (содержание кислорода O – 51,63 ат.%) хотя на ДСК-кривых отсутствует четкий экзотермический пик, соответствующий разложению функциональных групп с выделением газовой фазы (образец ОГ-2). ОГ-3 показывает несколько меньшее количество кислорода по сравнению с ОГ-2, но на ДСК-кривых уже присутствует пик, соответствующий восстановлению ОГ при его нагревании. Это говорит о том, что на данном этапе интеркалированные соединения графита уже формируются. Добавление льда или H_2O_2 в систему приводит к достижению концентрации кислорода на уровне 31,86 ат.% (ОГ-5).

Таблица 4.9 – Результаты обработки C1s фотоэлектронного спектра и элементный состав поверхности образца

Образец	Компоненты пика C1s, ат.%						Концентрация элементов, ат.%				C:O (ат.)
	C–C (sp ²)	C–H	C–O	C=O	COOH	Shake-up	C	O	S	Mn	
ОГ-1	87,54	-	-	6,02	3,28	3,16	93,27	6,23	0,49	0	15,0
ОГ-2	53,76	11,55	16,21	6,73	11,76	-	26,94	51,63	0,49	18,69	0,52
ОГ-3	31,2	15,28	29,66	15,75	8,11	-	46,09	44,17	0	9,73	1,04
ОГ-4	20,3	14,33	29,88	14,31	14,72	6,46	69,47	29,83	0,69	0	2,33
ОГ-5	13,89	17,27	33,61	15,66	15,86	3,71	67,58	31,86	0,55	0	2,12

O1s фотоэлектронный спектр представлен тремя основными компонентами, соответствующим: кислороду, связанному двойной связью с углеродом C=O (531,5–532,0 эВ); кислороду, связанному одинарной связью с углеродом C–O (532,4–532,9 эВ); кислороду, связанному одинарной связью с кислородом O–O (535,4–532,9 эВ), а также группам O–OC (533,9–534,3 эВ) (рисунок 4.16). O1s спектр ОГ-1 представлен двумя компонентами: SO₄²⁻ при 533,1 эВ (36,23%) и C=O при 531,5 эВ (63,77%). Первый компонент связан с образованием бисульфата графита на начальной стадии синтеза. Однако существуют также другие компоненты, которые присутствуют на O1s спектрах образцов. O1s спектр ОГ-2 образцов указывает на образование MnO₂ после добавления KMnO₄, что связано с появлением компонента при 529,6 эВ, соответствующего кислороду, связанному одинарной связью с марганцем, и их площадь показывает, что 63,55 ат.% кислорода связано с марганцем. Спектр ОГ-2 O1s состоял из компонентов C–O (9,54%) и C=O (26,91%).

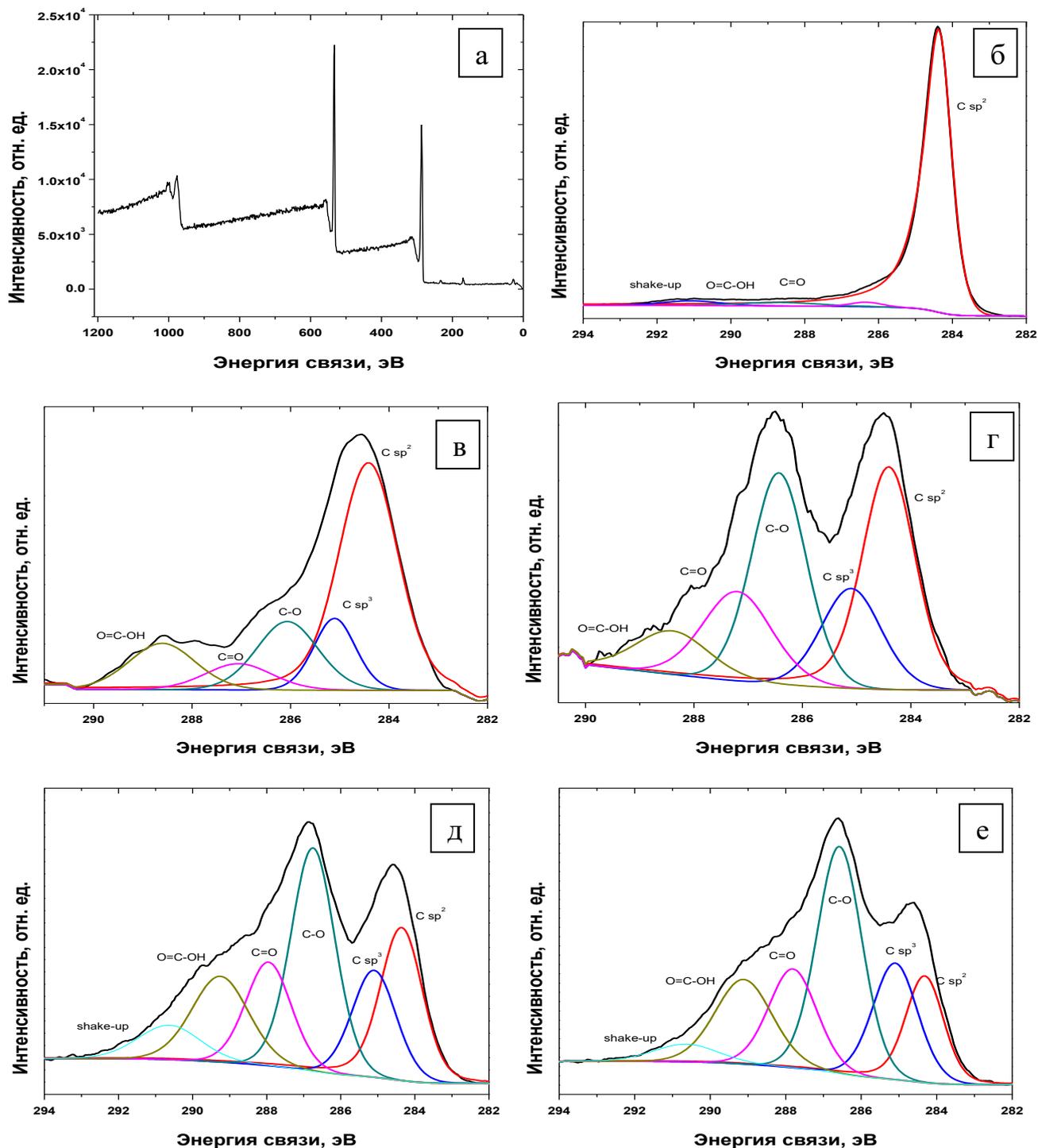


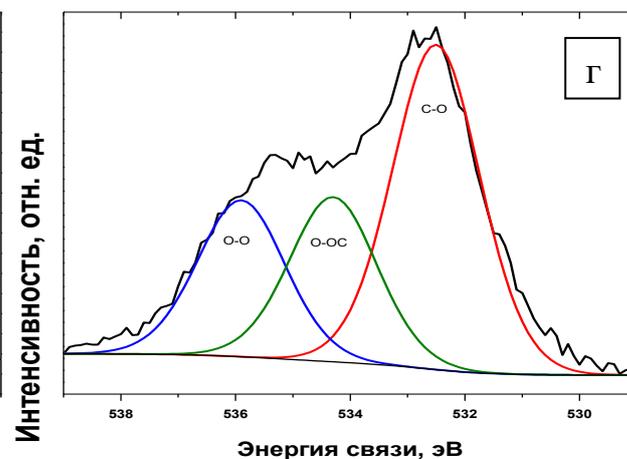
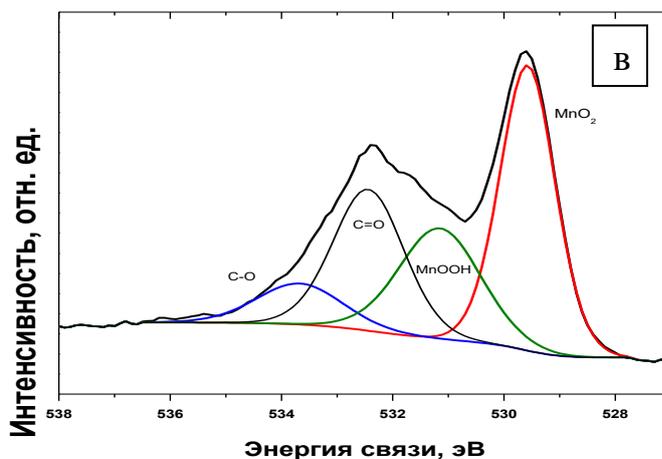
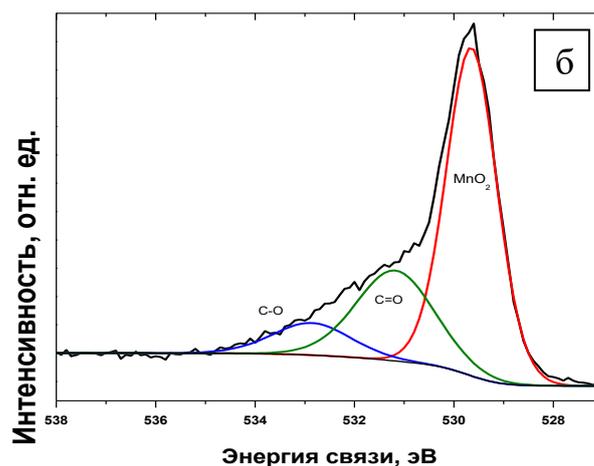
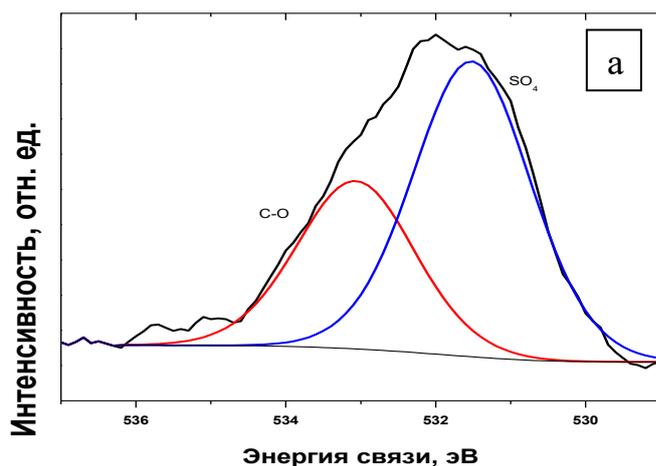
Рисунок 4.15 – РФЭ спектр образца ОГ -5 (а) и C1s спектры образцов:

б – ОГ-1, в – ОГ-2, г – ОГ-3, д – ОГ-4, е – ОГ-5

Спектр O1s ОГ-3 также включал в себя компоненты, которые можно отнести к MnO₂ (41,22%), C-O (9,07%), C=O (26,14%), и компоненту, относящуюся к MnOOH (23,57%). После добавления льда в реакционную смесь,

компонент MnO_2 пропадает, подтверждая его превращение в водорастворимое соединение марганца. В образце ОГ-4 присутствуют следующие компоненты: C–O (50,33%), O–O (24,17%), и O–OC (25,5%), указывающие на сильный гидролиз интеркалированных соединений графита с образованием оксида графита. ОГ-5, образец, взятый из смеси после добавления H_2O_2 , показывает такое же содержание компонентов в спектре O1s, но концентрация кислорода в форме O–OC уже выше.

Если рассматривать Mn2p фотоэлектронный спектр, то можно выделить, что этот спектр был зарегистрирован только для образцов ОГ-2 и ОГ-3, подтверждая присутствие марганца двух формах: MnO_2 (состоит из шести компонентов $\text{Mn}(2p_{3/2})$ и находится в диапазоне 646,7–641,8 эВ) и Mn^{3+} (640,9 эВ) (рисунки 4.16а и 4.16б) [269].



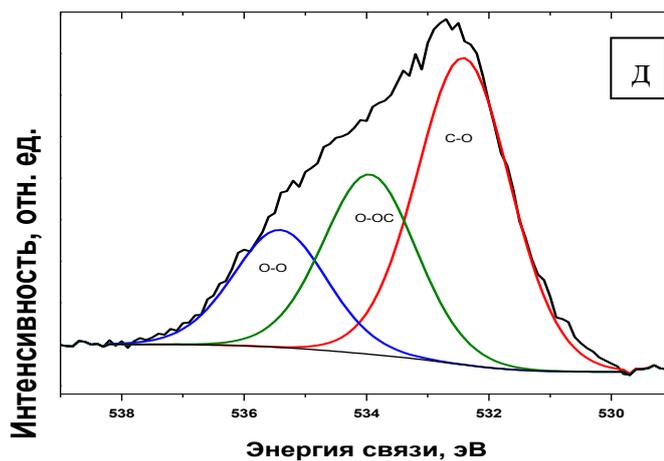


Рисунок 4.16 – O1s спектр образцов:
а – ОГ-1, б – ОГ-2, в – ОГ-3, г – ОГ-4, д – ОГ-5

Присутствие серной кислоты в реакционной смеси определяет наличие серы в оксиде графита в форме сульфатных групп [90].

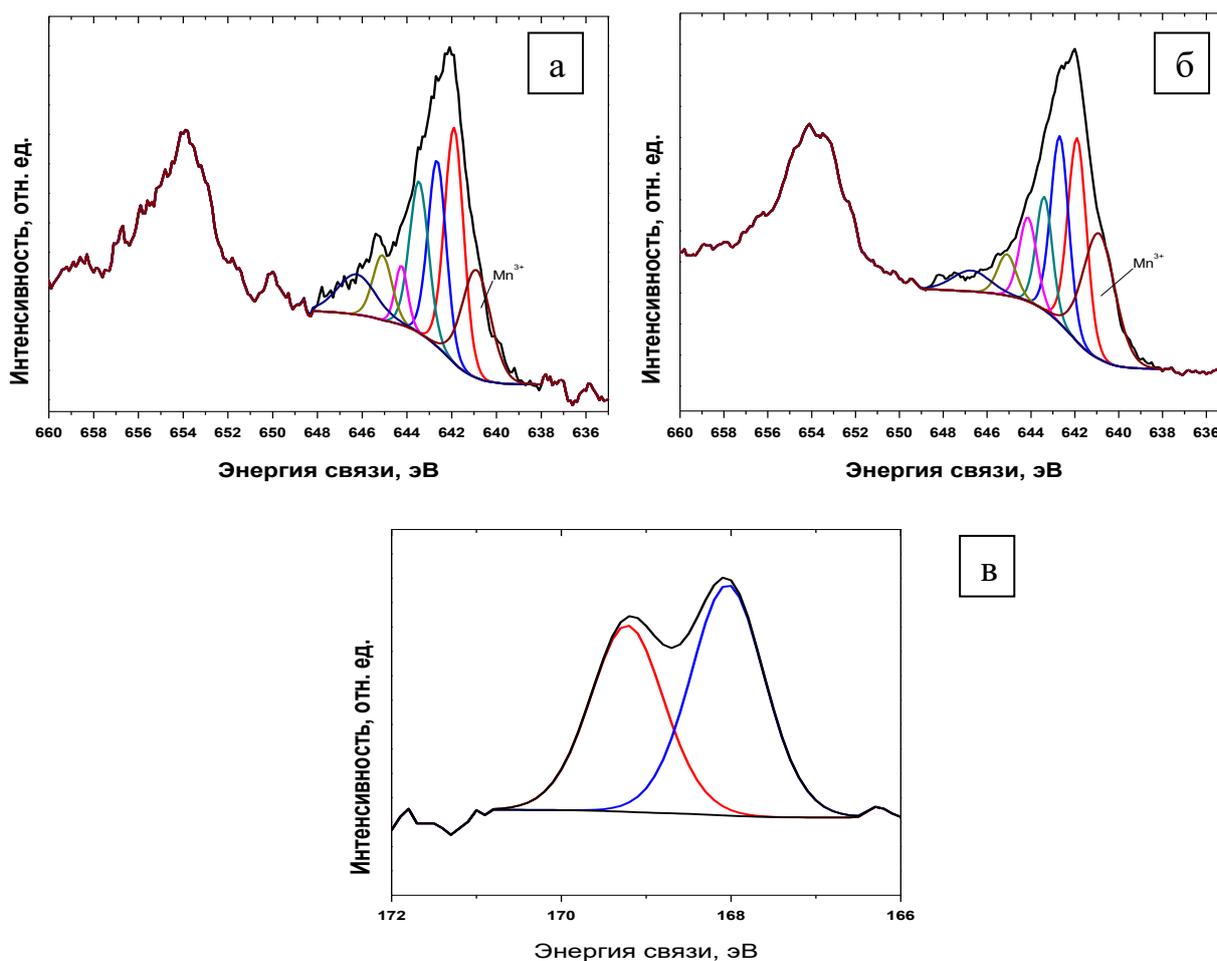


Рисунок 4.17 – Mn2p спектр образца ОГ-2(а) и ОГ-3(б); S2p спектр ОГ-1 (в)

S2p-спектр показывает ее присутствие в виде двух компонентов S(2p_{1/2}) и S(2p_{3/2}), и данный спектр наблюдался только для образца ОГ-1 (рисунок 4.17в), подтверждая образование бисульфата графита на этой стадии синтеза (время синтеза – 10 мин с момента начала), что также коррелирует с O1s фотоэлектронным спектром этого образца.

Для общей оценки прироста в содержании функциональных групп в зависимости от времени синтеза можно привести две зависимости, построенные на базе ТГ- и РФЭС-данных (рисунок 4.18).

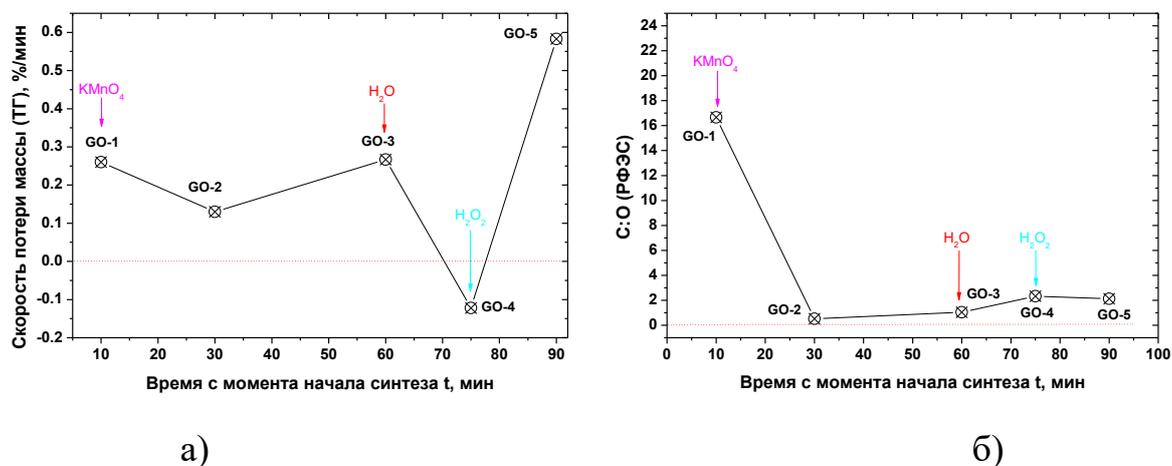


Рисунок 4.18 – Зависимость скорости потери массы (по данным ТГ-анализа) от времени синтеза (а) и зависимость отношения С:О (по данным РФЭС) от времени синтеза (б)

Как видно из графика на рисунке 4.18а, наиболее интенсивное окисление наблюдается после добавления воды в реакционную смесь (90 мин с момента начала синтеза). Принимая во внимание, что ТГ – это метод интегральный и характеризует объем материала в целом, кроме того, потеря массы может еще быть связана с выделением интеркалированной воды, а не только с разложением функциональных групп. Важно оценить образование функциональных групп на поверхности. По данным РФЭС, самый интенсивный этап образования функциональных групп – это этап после добавления перманганата калия в реакционную смесь, содержание кислорода повышается с 6,2 (ОГ-1) до 51,6 ат.% (ОГ-5). Однако важно знать, что часть кислорода в этом значении находится в

соединении с марганцем. Например, если содержание Mn в ОГ-2 – 18,7%, то если весь Mn находится в форме MnO_2 , то фактически 37,4% из полного количества кислорода (51,6 ат.%) находится в составе этого соединения. Тем не менее, даже с учетом этого факта первая стадия процесса достаточно интенсивная.

По данным оценки соотношений содержаний компонентов в C1s спектрах можно отметить следующее (таблица 4.10). Анализ вышеуказанных соотношений позволяет не учитывать вклад кислорода, содержащегося в соединения марганца, и поэтому может относиться к чистому вкладу функциональных групп. Согласно приведенным данным, наибольшая скорость образования функциональных групп, нормированная на время, относится к этапам, на которых происходит добавление воды (ОГ-4) и пероксида водорода (ОГ-5), в частности, наибольшие значения прироста групп C–O и C=O наблюдаются для последнего образца, в то время как наибольший рост содержания карбоксильных групп наблюдается на этапе добавления воды в реакционную смесь.

Таблица 4.10 – Соотношение содержания компонентов в C1s спектрах

Образец	[C–O] /C=C(sp ²)	[C=O] /C=C(sp ²)	[COOH] /C=C(sp ²)	Прирост соотношений компонентов во времени, %/мин			Интервал времени Δt, мин
				[C–O] /C=C(sp ²)	[C=O] /C=C(sp ²)	[COOH] /C=C(sp ²)	
ОГ-1	-	6,8%	3,8%	0	0,68	0,38	10
ОГ-2	30,1%	12,5%	21,7%	1,505	0,285	0,895	20
ОГ-3	95,2%	50,6%	25,6%	2,17	1,27	0,13	30
ОГ-4	147,2%	70,4%	72,4%	3,4667	1,32	3,12	15
ОГ-5	241,7%	112,9%	114,3%	6,3	2,83	2,793	15

4.3 Исследование синтеза восстановленного оксида графита из оксида графита с использованием программируемого нагрева

Классическим методом получения восстановленного оксида графита (ВОГ) является термоудар – внесение материала в поле высоких температур. Высокий градиент температур вызывает разложение интеркалированных соединений графита с образованием высокопористого ВОГ. В то же время, такая методика позволяет варьировать только температуру нагрева, при которой происходит внесение в горячую зону печи. При этом сам процесс является не совсем экономичным, поскольку температуры расширения составляют порядка 800–1000°C, а в некоторых случаях превышают 1000°C [270–272]. На основании этого был предложен новый подход к получению ВОГ (так называемому термическому восстановлению или *thermal exfoliation*, как этот метод употребляют в зарубежной литературе) из оксида графита. Образец нагревался с постоянной скоростью нагрева до определенной температуры, верхний предел которой не превышал 250–450°C. При этом, скорость нагрева позволяла варьировать время пребывания материала в рабочей зоне печи. Главным условием выбора температуры нагрева является такой температурный режим, при котором фактическая температура выше температуры начала термического восстановления образца (что отражается на кривых ДСК в виде выраженного экзотермического пика, находящегося в достаточно широкой области температур ~110–270°C). Полученный таким образом оксид графита обладал достаточно высокими текстурными характеристиками. При этом, подбор определенных скоростей нагрева и максимальных температур, до которых ведется нагрев, позволял регулировать соотношение элементов С:О в образце, а следовательно и сохранить некоторое количество функциональных кислородсодержащих групп на поверхности материала.

Стоит отметить, что по данным некоторых теоретических работ эксфолиирование ОГ возможно при температурах не ниже 550°C [109]. Это говорит о том, что фактически дефектность исходного оксида графита, содержание С:О будут влиять на величины давления, создаваемого газами в

межслоевом пространстве материала и закономерно, эксфолиированные материалы можно получать и при значительно меньших температурах, используя метод программируемого нагрева. В качестве основного преимущества данного метода при получении восстановленных оксидов графита можно отнести то, что он является безреагентным, в отличие от химических методов восстановления, оперирующих с различными восстановителями, которые могут являться достаточно токсичными и взрывоопасными (например, гидразин).

4.3.1 Исследование синтеза восстановленного оксида графита

В данном разделе более глубоко были рассмотрены вопросы выбора параметров термического восстановления двух различных оксидов графита различной степени окисленности. Для того чтобы определить диапазон температур, в котором необходимо осуществлять нагрев оксидов графита, необходимо произвести термический анализ данных материалов с целью определения параметров пиков термического восстановления с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 4.19).

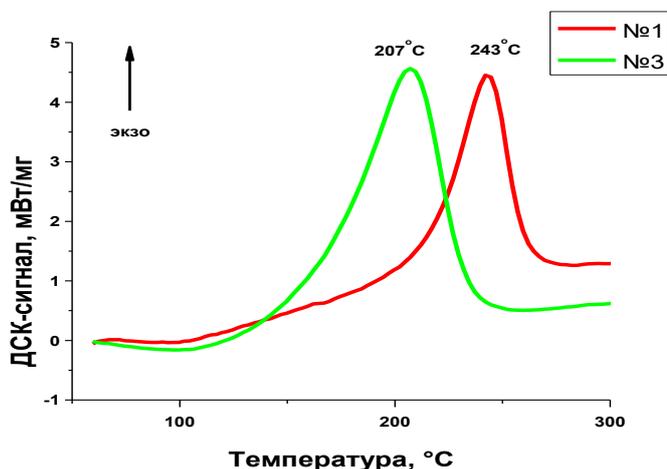


Рисунок 4.19 – Кривые ДСК оксидов графита различной степени окисленности №1 и №3 (Ar, скорость нагрева – 1°C/мин)

Выраженный экзотермический пик, присутствовавший на ДСК-кривых, можно отнести к восстановлению ОГ: разложению кислородсодержащих функциональных групп с выделением газовой фазы (главным образом, CO₂, CO,

H₂O). Для оценки температуры, с которой может начинаться восстановление, необходимо оценить экстраполированную температуру начала пика. Но с другой стороны, точка начала восстановления по ДСК-кривым показывает только начинающиеся химические процессы и развитое восстановление (термическое расширение) оксидов графита, вероятнее всего, происходит только в точке максимума ДСК-кривых. Поэтому наиболее правильным будет провести оценку максимума на ДСК-кривых.

Согласно данным термического анализа, вне зависимости от степени окисленности оба образца показали точку начала пика ~125°C. В то же время максимумы экзотермического пика восстановления ОГ обнаружены при 243°C (№1) и 207°C (№3). Как видно, образец №3, который показал большую степень окисленности. Данные температуры, соответствующей термическому восстановлению ОГ, были сравнительно близкими к опубликованным в литературе. В работе [273] ОГ, полученный по методу Хаммерса, восстанавливался при 130–230°C (C:O – 1,25) и показал присутствие пиков 180°C и 193°C. В работе [274] ОГ, полученный по методу Хаммерса (C:O – 1,9), начинал восстанавливаться с 120°C. Максимум ДСК-пика находился в районе 168°C. Haubner и соавторы [275] провели термический анализ ОГ, синтезированного по модифицированному методу Хаммерса (C:O – 1,72) и показали восстановление в диапазоне 150–310°C.

Таким образом, согласно данным ДСК минимальная температура, которую можно использовать для восстановления образцов, равна 250°C. В качестве максимальной температуры нагрева можно установить 350°C на основании того, что дальнейшее ее повышение экономически не целесообразно.

Для оценки влияния трех основных параметров получения ВОГ из оксидов графита: максимальной температуры, до которой производится нагрев x_1 ; скорости нагрева x_2 ; продолжительности изотермической выдержки x_3 был применен метод направленного планирования эксперимента. Матрица эксперимента и изменения выходов, насыпных плотностей восстановленных оксидов графита представлена в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Матрица планирования эксперимента для оценки влияния параметров получения вОГ на показатели выхода и насыпной плотности

Номер опыта	x ₁		x ₂		x ₃		y ₁ (Выход), %		y ₂ (Насыпная плотность), г/см ³	
	Код	t, °С	Код	u, °С/мин	Код	τ, мин	Образец			
							№1	№3	№1	№3
1	+	350	-	5	-	5	55,7	52,2	0,078	0,201
2	+	350	+	15	+	55	52,6	48,1	0,048	0,192
3	-	250	+	15	-	5	82,5	73,2	0,413	0,366
4	-	250	-	5	+	55	62,5	60,2	0,083	0,3

Выходы вОГ при его получении из оксидов графита с использованием программируемого нагрева изменяются в очень широком диапазоне (48–82%). Аналогично, в очень широком диапазоне варьируется насыпная плотность образцов 0,048–0,413 г/см³. Полученные данные позволили сформулировать уравнения регрессии для описания влияния условий синтеза вОГ на насыпную плотность и выход. При синтезе вОГ из оксида графита №1 с меньшей степенью окисленности уравнение регрессии для нахождения выхода y_1 принимало следующий вид $y_1 = 63,317 - 9,158 \cdot x_1 + 4,242 \cdot x_2 - 5,783 \cdot x_3$; для насыпной плотности y_2 : $y_2 = 0,156 - 0,092 \cdot x_1 + 0,074 \cdot x_2 - 0,09 \cdot x_3$. Для образца №3 более высокой степени окисленности уравнения регрессии для нахождения выхода и насыпной плотности были: $y_1 = 58,413 - 8,258 \cdot x_1 + 2,208 \cdot x_2 - 4,273 \cdot x_3$ и $y_2 = 0,267 - 0,066 \cdot x_1 + 0,012 \cdot x_2 - 0,021 \cdot x_3$, соответственно. Поскольку знаки «-» или «+» перед реакционными параметрами указывали на необходимость снижения или повышения их относительно базового значения $x_1=300^\circ\text{C}$, $x_2=10^\circ\text{C}/\text{мин}$, $x_3=30$ мин, то для достижения более высоких выходов продукта нужно было

использовать температуры нагрева 250–300°C, продолжительности выдержки при максимальной температуре 5–30 мин, скорости нагрева 10–15°C/мин.

Вторым важным параметром является насыпная плотность, поскольку она некоторым образом указывает на изменение объема образца по сравнению с исходным. В отличие от выхода, значение насыпной плотности y_2 должно быть максимально низким. Для получения низкой насыпной плотности оксиды графита необходимо нагревать до 300–350°C со скоростью 5–10°C/мин и устанавливать продолжительность выдержки 30–55 мин. Таким образом, сравнивая значения выхода и насыпной плотности можно заключить, что оба этих показателя являются взаимно противоположными по влиянию на них параметров синтеза и соответственно, чем ниже выход, тем ниже насыпная плотность, и наоборот. Если сравнивать коэффициенты значимости в уравнениях регрессии, то как для выхода, так и для насыпной плотности, большую значимость имеет именно температура нагрева по сравнению с двумя остальными параметрами. Далее по значимости идет скорость нагрева и продолжительность выдержки. То есть характерен ряд значимости показателей (от наиболее значимого к наименее значимому) $x_1 > x_2 > x_3$. Определяющим фактором, влияющим на образование пористого вОГ, является давление, которое создается в межслоевом пространстве и оказывает противодействие силам Ван-дер-Ваальса [109]. На основании проведенных опытов можно заключить, что наибольшие давления достигаются при некоторых комбинациях скоростей нагрева и температур нагрева, а продолжительность нагрева влияет более на полноту восстановления оксида графита. В полученных образцах самой низкой плотностью обладал вОГ, полученный при 350°C и 15°C/мин, что закономерно соответствует самой высокой температуре нагрева и самой высокой скорости нагрева, которые задавали на стадии планирования эксперимента.

Микрофотографии РЭМ образцов восстановленных оксидов графита №1 представлены на рисунке 4.20.

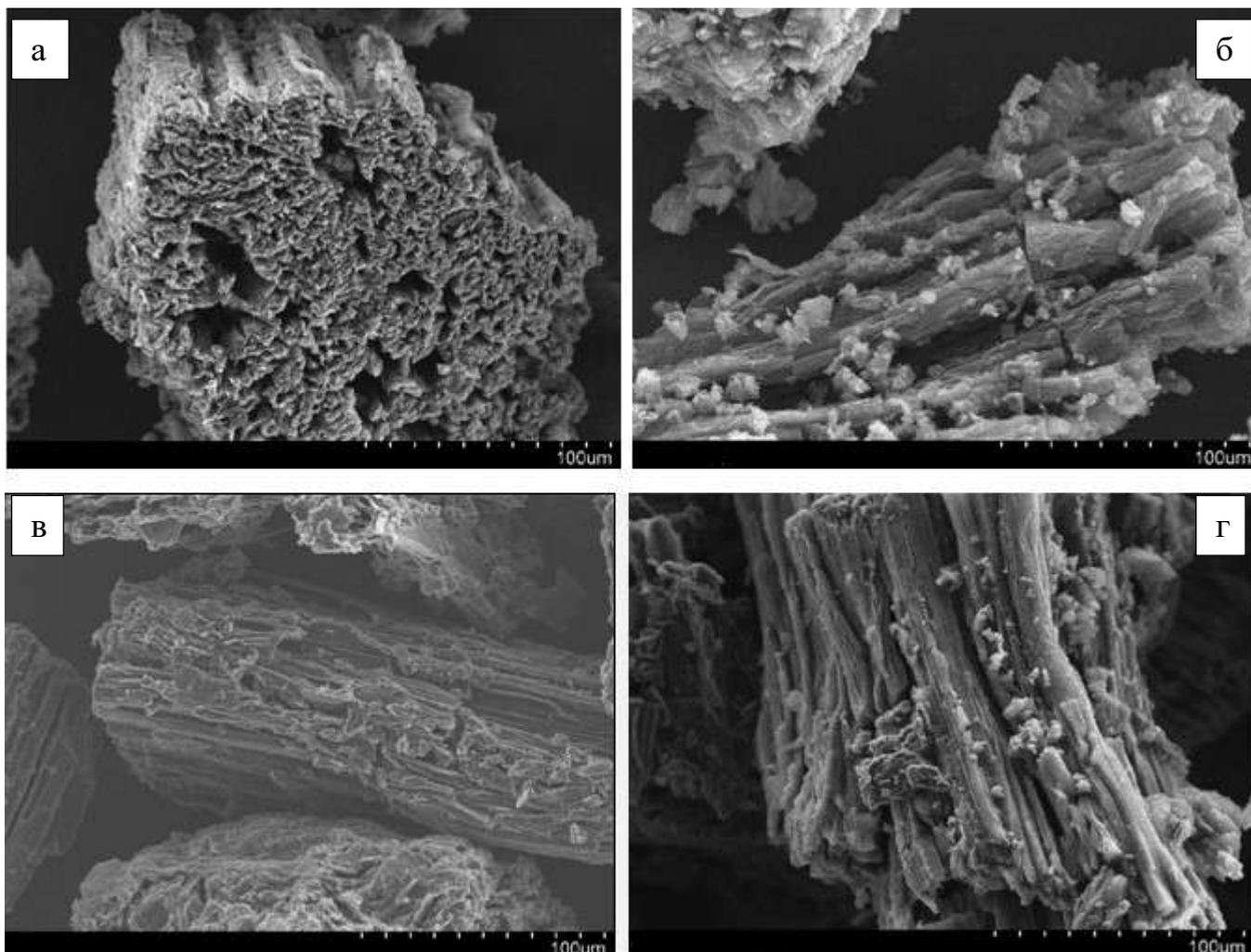


Рисунок 4.20 – Микрофотографии РЭМ образцов восстановленного оксида графита, полученного из оксида графита №1 с меньшей степенью окисленности, при различных параметрах:

а – 350°C, 5°C/мин, 5 мин; б – 350°C, 15°C/мин, 55 мин; в – 250°C, 15°C/мин, 5 мин; г – 250°C, 5°C/мин, 55 мин

Микрофотографии РЭМ образцов восстановленных оксидов графита №3 представлены на рисунке 4.21. Частицы восстановленного оксида графита представляли собой искривленные фрагменты частиц графита. Данный образец представляется менее пористым по сравнению с образцом с №1 с меньшей степенью окисленности.

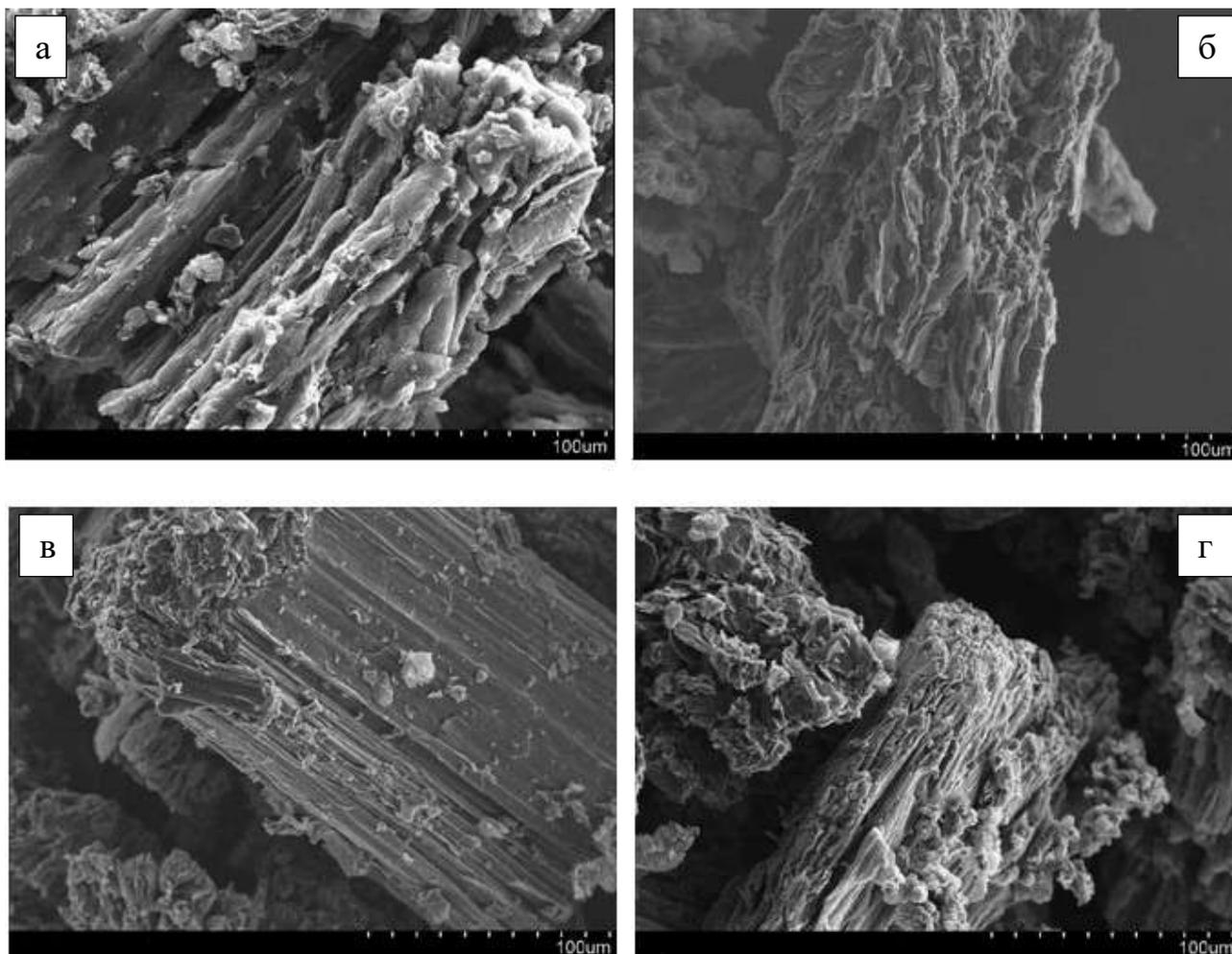


Рисунок 4.21 – Микрофотографии РЭМ образцов восстановленного оксида графита, полученного из оксида графита №3 с большей степенью окисленности, при различных параметрах:

а – 350°C, 5°C/мин, 5 мин; б – 350°C, 15°C/мин, 55 мин; в – 250°C, 15°C/мин, 5 мин; г – 250°C, 5°C/мин, 55 мин

Термическое восстановление оказывало влияние на специфическую морфологию частиц (рисунок 4.22а). Образцы, полученные при меньших температурах (250°C) закономерно показывали низкую пористость и были похожи на частицы оксиды графита, поскольку расширение малой интенсивности не приводило к серьезным изменениям в морфологии образца. Именно поэтому, образцы, полученные из разных оксидов графита, были очень похожи друг на друга (250°C, 15°C/мин) (рисунки 4.22в). Морфологией, максимально напоминающей терморасширенный графита с классической ячеистой структурой

[276] обладал образец, полученный при параметрах 350°C, 5°C/мин, 5 мин (рисунок 4.22а). В то же время при таких же первых двух параметрах и разном времени выдержки может получаться несколько другая морфология (рисунок 4.22б).

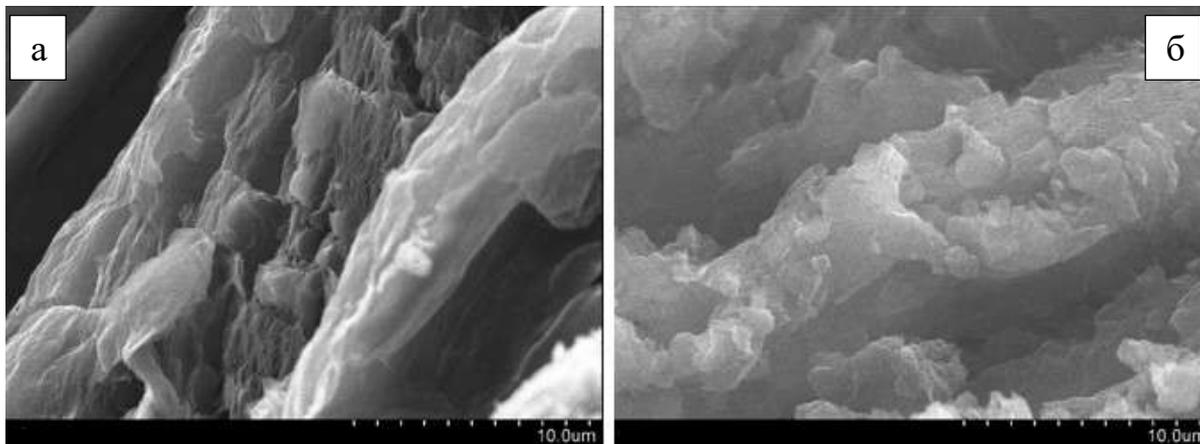


Рисунок 4.22 – РЭМ-микрофотографии образцов вОГ, полученных при различных условиях:

а – 350°C, 5°C/мин, 5 мин, б – 350°C, 15°C/мин, 55 мин

4.3.2 Электрохимические характеристики суперконденсаторов на базе восстановленных оксидов графита

В данном подразделе проводилось исследование вОГ в качестве электродного материала суперконденсаторов. Одним из основных показателей была его удельная емкость. Результаты планирования эксперимента и данные удельной емкости показаны в таблице 4.12. Регрессионные уравнения для удельной емкости образцов №1 и №3 $y_3 = 59,045 - 48,55 \cdot x_1 + 7,06 \cdot x_2 - 14,025 \cdot x_3$ и $y_3 = 61,25 - 40,51 \cdot x_1 - 9,765 \cdot x_2 - 6,745 \cdot x_3$, соответственно. Интересно, что уравнения регрессии, направленные на получение максимальной удельной емкости материала, несколько отличаются друг от друга в зависимости от вида образца, и соответственно несколько отличаются от уравнений по изменению насыпной плотности и выхода. Так, для образца с меньшей степенью окисленности №1 для достижения оптимальных значений емкости, температуру нагрева ОГ надо снизить, скорость нагрева увеличить, а продолжительность

изотермической выдержки снизить. Для образца №3, который обладал более высоким содержанием кислорода, первый и третий показатели остаются неизменными, а скорость нагрева необходимо снизить. Если рассматривать значимость каждого показателя и ее влияние на удельную емкость, то аналогично результатам, полученным в предыдущем подразделе, доминирующее значение имела температура нагрева. Для образца №1 на втором месте находилась температура изотермической выдержки, а для образца №3 наоборот скорость нагрева и только температура выдержки в последнюю очередь.

Таблица 4.12 – Матрица планирования эксперимента и показатели удельной емкости восстановленных оксидов графита

Номер опыта	x ₁		x ₂		x ₃		Удельная емкость вОГ, Ф/г					
	Код	t, °С	Код	u, °С/мин	Код	τ, мин	Образец №1 (скорость развертки, мВ/с)			Образец №3 (скорость развертки, мВ/с)		
							2	5	10	2	5	10
1	+	350	-	5	-	5	17	11	6	37	21	12
2	+	350	+	15	+	55	4	2	1	4	3	2
3	-	250	+	15	-	5	129	110	68	99	92	76
4	-	250	-	5	+	55	86	39	27	105	85	62

Высокую емкость показали образцы, полученные при следующих условиях: 250°С, 5°С/мин, 55 мин – 86 Ф/г (№1) и 105 Ф/г (№3). Отношение С:О по данным ЭДС (таблица 4.13), для таких образцов 5,4 (№1) и 3,62 (№3). Несмотря на то, что два этих образца имели относительно близкие значения выходов (62,5% и 60,2%), их насыпные плотности были совершенно различными. Можно предположить, что большая степень окисленности образца №3 приводит к интенсивному выделению газов при термическом восстановлении, в то время как для №1 термическое восстановление проходило не так бурно, но процесс прошел полнее.

Таблица 4.13 – Отношение С:О (ат., по данным ЭДС) для восстановленных оксидов графита, полученных методом программируемого нагрева

Номер опыта	Параметры получения вОГ: x ₁ , x ₂ , x ₃	Отношение С:О, ат.	
		Образец №1	Образец №3
1	350°С, 5°С/мин, 5 мин	5,5	5,13
2	350°С, 15°С/мин, 55 мин	6,21	6,97
3	250°С, 15°С/мин, 5 мин	2,61	3,84
4	250°С, 5°С/мин, 55 мин	5,4	3,62

Если судить по содержанию кислорода в составе материала, то можно увидеть, что его содержание достаточно весомое, то есть в вОГ функциональные группы при таком методе удалялись не полностью [129]. Поэтому они могут вносить существенный вклад в удельную емкость. Удельная площадь поверхности (по БЭТ) составила 70 м²/г и 5 м²/г для образца 250°С, 5°С/мин, 55 мин методов №1 и №3, соответственно. Но в целом, сопоставление текстурных характеристик и удельной емкости показало, что прямая зависимость между ними практически отсутствует. Поэтому наиболее вероятно влияние вклада остаточных функциональных групп в удельную емкость материалов оказывается определяющим.

Проанализируем два других образца, показавшие высокую удельную емкость. Характеристики основных компонентов рентгенофотоэлектронного спектра образцов вОГ, полученных при параметрах приведены в таблице 4.14. Аналогично, отношения С:О образцов, полученных из оксидов графита №1 и №3, составило 2,32 и 3,03 (ат.), соответственно. Отличие в результатах ЭДС и РФЭС по отношению С:О можно связать с различными областями, в которых производится анализ.

Таблица 4.14 – Результаты обработки спектров РФЭС образцов вОГ, которые были получены из оксидов графита различной степени окисленности ОГ №1 и №3 (250°C, 15°C/мин, 5 мин)

Образец вОГ	C1s				S2p _{3/2}	O1s			C:O
	C=C	C-O	C=O	O- C=O	S ²⁻ (SO ₄) ²⁻	SiO ₂ C-O (SO ₄) ²⁻	C=O	OH	
№1	284,5 эВ (79,8%)	286,8 эВ (14%)	288,0 эВ (2,7%)	288,8 эВ (3,5%)	163,9 эВ 168,3 эВ	531,6 эВ	532,5 эВ	533,5 эВ	2,32
№3	284,5 (93,6%)	286,4 (3,6%)	288,1 (1,2%)	288,8 (1,7%)	163,8 эВ 168,7 эВ	531,6 эВ	532,6 эВ	533,5 эВ	3,03

C1s спектр образцов (рисунок 4.23) представлен 4 пиками с энергией связи в районе 284,5, 286,4–284,8, 288,1 и 288,8 эВ, соответствующими: углероду в форме графита (sp^2 -гибридизация); углероду, образующему связь C–O, C=O и O–C=O соответственно. Как видно, образец вОГ №1 оказался менее восстановленным по сравнению с другим, и обладал большим количеством групп по всем трем составляющим спектра C1s. В то же время, если рассматривать роль функциональных групп в формировании емкости суперконденсаторов, то карбонильные группы будут играть большую роль в силу их большей концентрации на поверхности углеродного материала.

Стоит предположить, что именно большее количество C–O групп (преимущественно) влияет на повышение удельной емкости материала при низких скоростях развертки, например 2 мВ/с, что и было отражено в таблице 4.12.

O1s спектры показали пики, которые относятся к кислороду, связанному с C, S и N. Пик с энергией связи 531,5 эВ можно отнести к кислороду, который связан одинарной связью с углеродом (C–O). Пик в районе 532,5 эВ, соответствует кислороду, который связан с углеродом двойной связью (C=O). Пик в районе больших энергий связи относится к OH-группам (533,6 эВ).

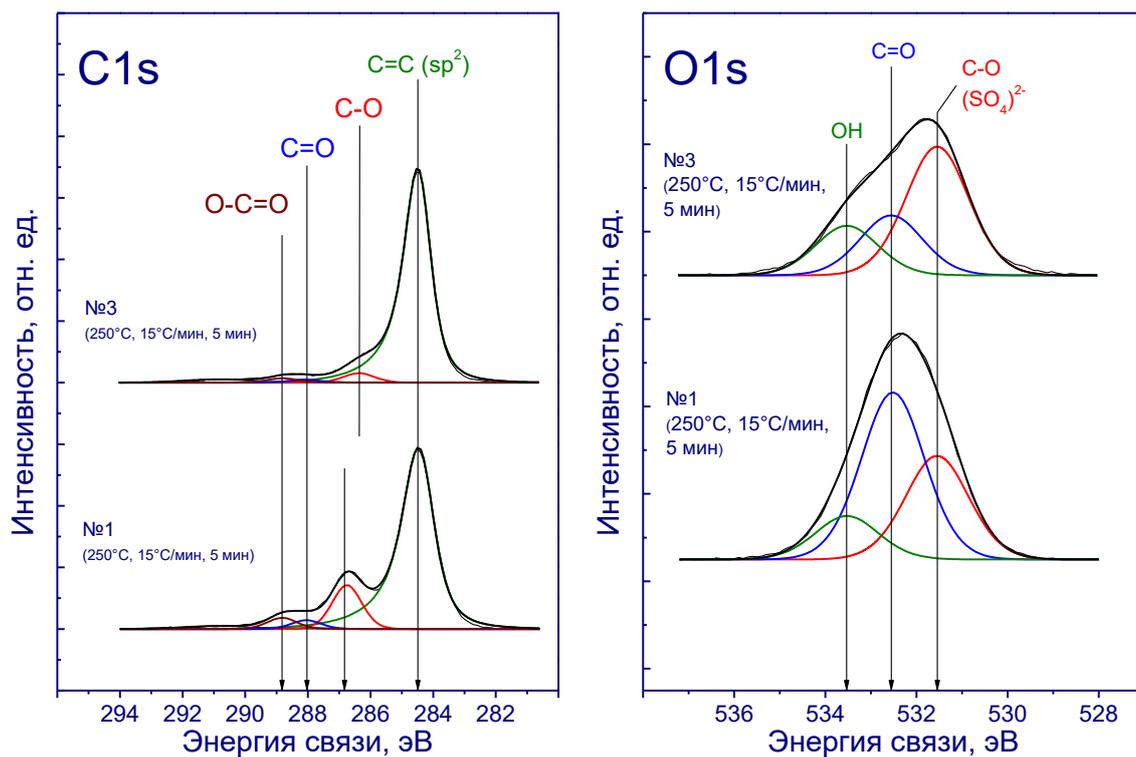


Рисунок 4.23 – C1s и O1s спектры образцов ВОГ, полученных из ОГ
(15°C/мин, 250°C, 5 мин)

Спектры S2p исследованных образцов представлены на рисунке 4.24.

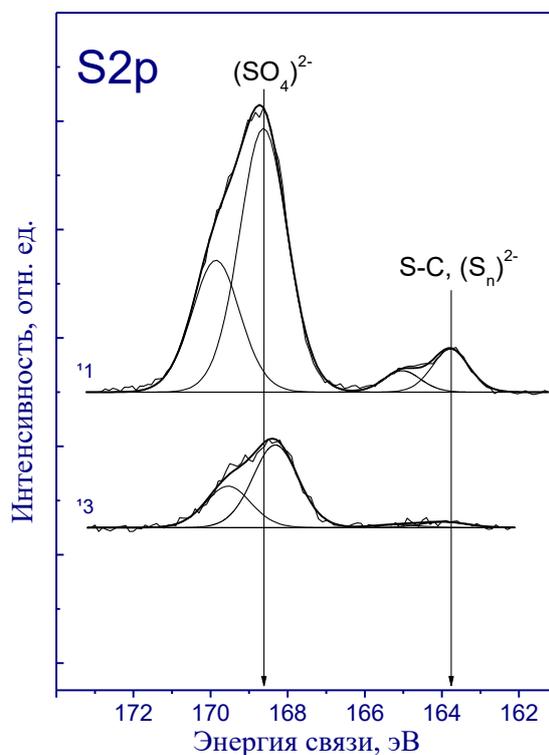


Рисунок 4.24 – S2p спектры образцов ВОГ

В спектрах S2p образцов наблюдается состояние серы (один дублет S2p_{3/2}–S2p_{1/2}) с энергиями связи S2p_{3/2} в районе 168,7 эВ. Этот пик может соответствовать сере в сульфитных или сульфатных группах. Энергии связи 163,7–163,9 эВ соответствуют дублету S2p_{3/2}–S2p_{1/2} и его можно отнести к сере, связанной с углеродом.

Вольтамперограмма образца №1, полученного при 250°C, 15°C/мин, 5 мин, который показал наибольшую емкость 129 Ф/г при скорости развертки 2 мВ/с, представлена на рисунке 4.25. Пики в районе 340 мВ и 400 мВ на кривых разряда и заряда, соответственно, можно связать с окислительно-восстановительными процессами с участием кислородсодержащих функциональных групп. Аналогично данным, которые были представлены в разделе 4.1, удельная площадь поверхности данного восстановленного оксида графита составила только 2 м²/г. Поэтому определяющее значение в формировании электрохимических характеристик суперконденсаторов будут иметь функциональные группы, учитывая так же тот факт, что С:О составило 2,61 и это самый низкий показатель, указывающий на самое высокое содержание функциональных групп. Таким образом, вклад нефарадеевских процессов в заряд-разряд оказывается доминирующим.

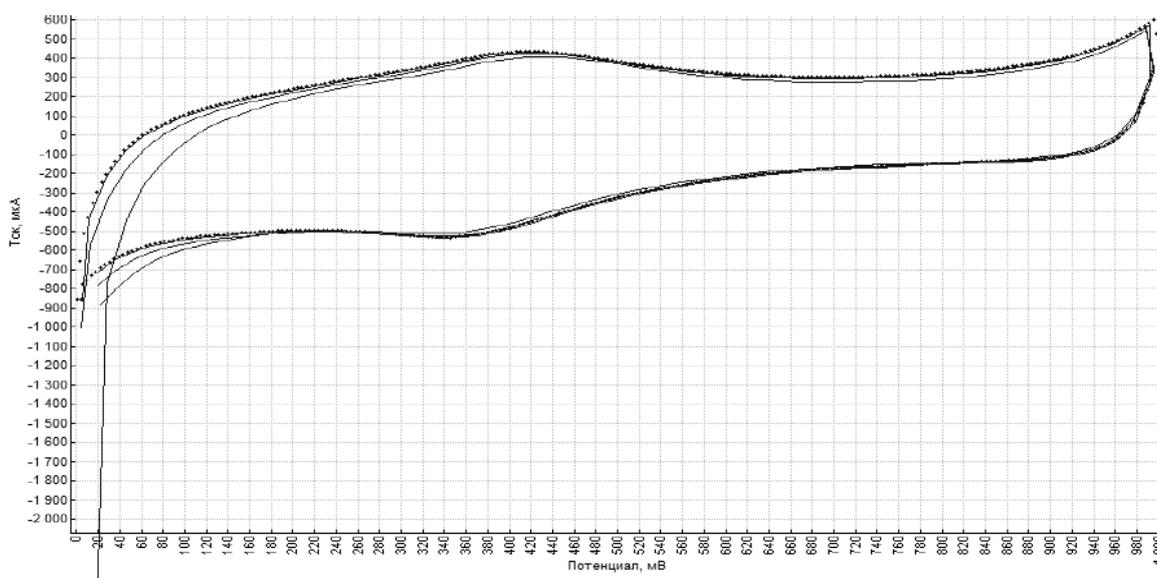


Рисунок 4.25 – Вольтамперограмма образца №1, полученного при параметрах 250°C, 15°C/мин, 5 мин

Можно объяснить сравнительно высокие удельные емкости, представленные для образца, полученного при параметрах 250°C, 15°C/мин, 5 мин, присутствием некоторого количества MnO_2 . Данное соединение оставалось в образце после его получения из ОГ. Для получения оксидов графита не применялся никакой дополнительный способ удаления диоксида марганца (например, обработка HCl), поскольку это могло изменить физико-химические характеристики оксидов графита. Поэтому такие включения можно легко увидеть на РЭМ-микрофотографиях (рисунок 4.26). В некоторых работах по применению УНТ в суперконденсаторах [277] было показано, что роль металлических включений в повышении емкости материалов является существенной, поэтому это надо принимать во внимание. Однако данные ЭДС показали, что содержание Mn в исследуемом образце было невысоко (0,14 ат.%), поэтому можно сказать, что он не вносит значимого вклада в удельную емкость.

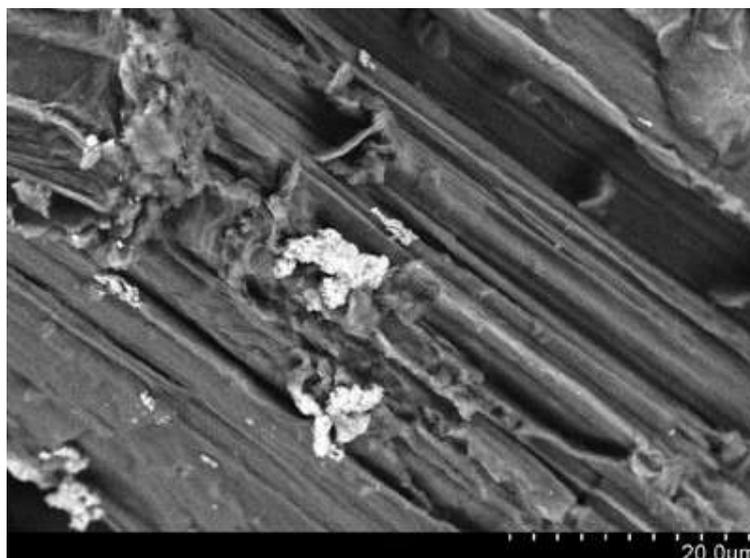


Рисунок 4.26 – РЭМ-микрофотографии образца вОГ, полученного из оксида графита №3 (250°C, 15°C/мин, 5 мин) (BSE детектор)

На рисунке 4.27а показаны кривые изменения удельной емкости образца вОГ №1 (250°C, 15°C/мин, 5 мин) в зависимости от скорости развертки. Повышение скорости развертки приводит к падению удельной емкости до 7,7 Ф/г при 500 мВ/с. Кривые изменения удельной емкости образца вОГ №1 в

зависимости от числа циклов заряда-разряда (скорость развертки 100 мВ/с) показаны на рисунке 4.27б.

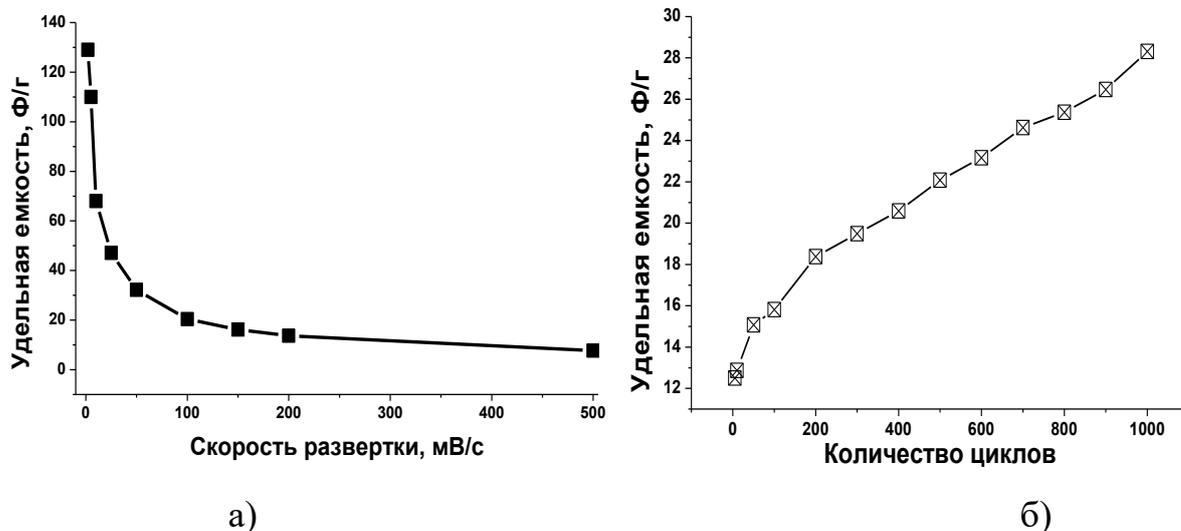


Рисунок 4.27 – Кривые изменения удельной емкости образца №1 (250°С, 15 °С/мин, 5 мин) в зависимости от скорости развертки (а) и от числа циклов заряда-разряда (б)

Повышение удельной емкости с ростом числа циклов заряда-разряда предположительно, можно отнести к изменению количественного состава кислородсодержащих функциональных групп в процессе их участия в окислительно-восстановительных процессах [278–280].

Уравнения регрессии свидетельствуют, что повышение емкости образца №1 достигается при температурах нагрева 250–300°С, скорости нагрева 10–15°С/мин и времени выдержки 5–30 мин. Для исследования удельной энергии и удельной мощности суперконденсатора был получен образец ВОГ при параметрах, которые входили в данный диапазон (300°С, 15°С/мин, 30 мин).

На рисунке 4.28 показана типичная кривая потенциал-время, используемая для определения функциональных характеристик источника питания (гальваностатический режим, 5 мА).

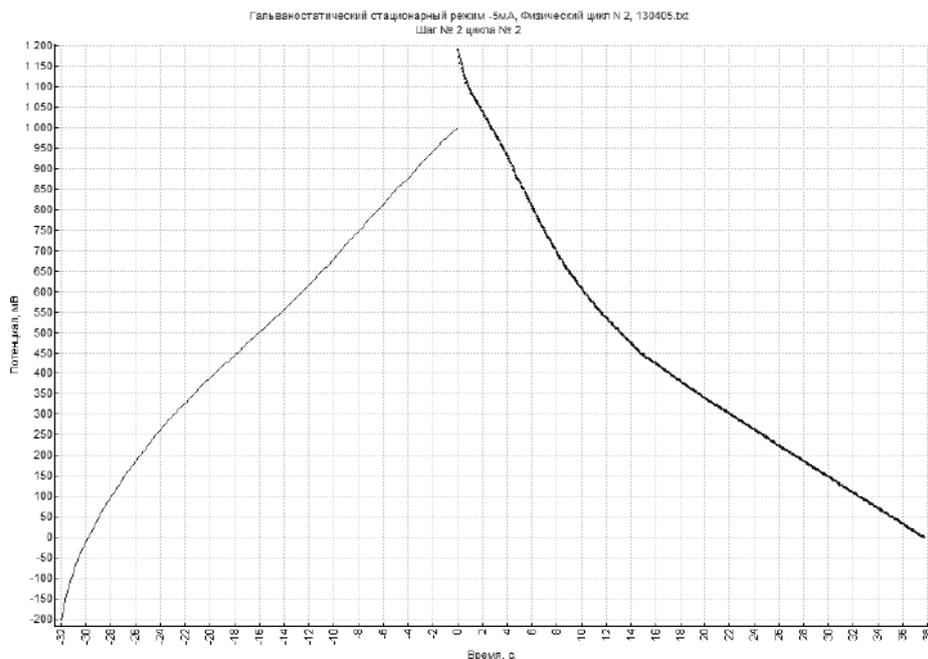


Рисунок 4.28 – Кривая потенциал-время для источника питания на основе
ВОГ

Для определения удельной мощности и удельной энергии источника питания на основе ВОГ, была определена плотность тока для 2, 5 и 10 мА, которая с учетом диаметра электрода составила 0,001769285; 0,004423213, 0,008846426 А/см² (масса образца – 0,0025 г).

Для расчёта удельной энергии и удельной мощности образцов использовались выражения:

$$S.E.=(V \cdot I_d \cdot T_d)/W, \quad S.P.=(V \cdot I_d)/W \quad (4.1),$$

где S.E. – удельная энергия, S.P. – удельная мощность, V – область потенциала разряда (В), I_d – плотность тока разряда (А/см²), T_d – время разряда (с), W – масса всего образца, г.

В таблице 4.15 показаны характеристики удельной энергии и удельной мощности источника питания на основе ВОГ.

Таблица 4.15 – Функциональные характеристики источника питания на основе ВОГ

Показатель	2 мА	5 мА	10 мА
Удельная энергия, Вт·ч/кг	18	23	13
Удельная мощность, кВт/кг	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$

Было установлено, что наибольшая удельная энергия достигалась в режиме заряд-разряда 5 мА и составила 23 Вт·ч/кг. Наибольшая удельная мощность была равна $6 \cdot 10^{-4}$ кВт/кг.

4.4 Сравнительный анализ характеристик пористых восстановленных оксидов графита, полученный с помощью программируемого нагрева

4.4.1 Влияние прекурсора на свойства восстановленных оксидов графита

В данном подразделе исследуется влияние прекурсора, используемого для получения пористых графитовых материалов, на их текстурные характеристики, морфологию и химический состав. В качестве прекурсоров использовали три типа оксидов графита (маркировка ОГ_16h, ОГ_HCl, ОГ_0h) различной степени окисленности. Кратко, образцы ОГ-16h и ОГ_0h отличались наличием выдержки, где первый образец после добавления H_2O_2 в систему оставляли выдерживаться в течение 16 ч и только затем осуществляли промывку, фильтрование и сушку образца. Образец ОГ_HCl был приготовлен таким образом, что вместо добавления пероксида водорода, в реакционную смесь добавляли концентрированную соляную кислоту.

Также интеркалированный графит (маркировка образца ИГ) был взят для сравнения. Таким образом, было получено три образца термически восстановленных оксидов графита (маркировка ВОГ) и один образец

терморасширенного графита, полученный из коммерческого интеркалированного графита EG-350-50.

На рисунке 4.29 представлены типичные дифрактограммы образцов ОГ_16h и ИГ.

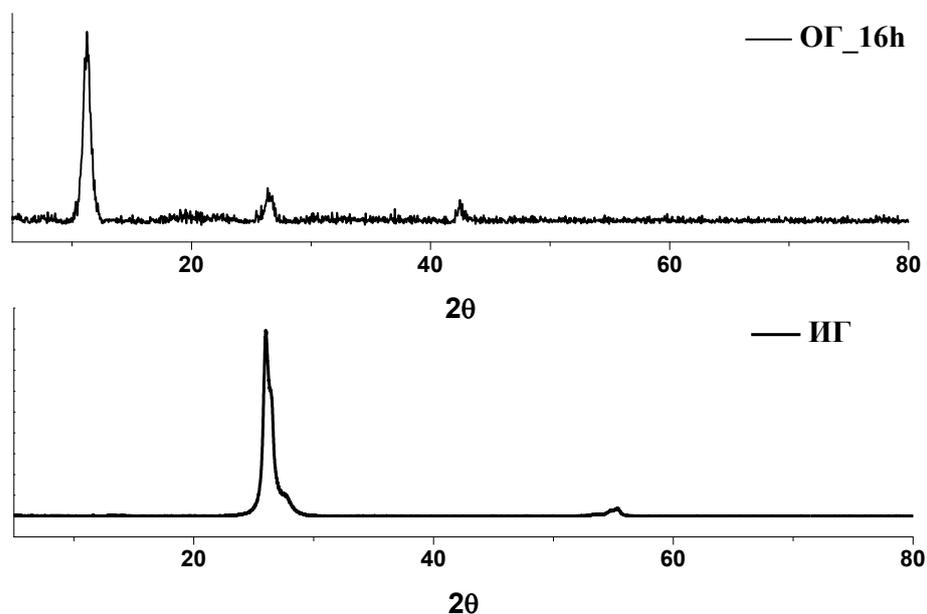


Рисунок 4.29 – Дифрактограммы образцов ОГ_16h и ИГ (Cu K α , $\lambda=1,54 \text{ \AA}$)

Оксиды графита, полученные из ниппельного графита, показывают наличие в спектрах рефлекса 100 , соответствующего фазе оксида графита с межплоскостными расстояниями $7,682 \text{ \AA}$ (ОГ_16h), $6,347 \text{ \AA}$ (ОГ_НCl), $6,350 \text{ \AA}$ (ОГ_0h). Помимо фазы оксида графита во всех образцах присутствовало незначительное количество фазы графита, поскольку в спектрах обнаружен рефлекс 002 .

В таблице 4.16 приведены показатели степени графитации и размеры кристаллитов L_c исследуемых образцов, рассчитанные по фазе графита. Прекурсор, используемый для получения пористых графитов, оказывает существенное влияние на степень графитации материала. Если рассматривать исходные образцы, которые использовались в качестве прекурсоров для синтеза ВОГ, то их степень графитации и размер кристаллитов менялись в достаточно широких пределах ($g=57\text{--}88\%$, $L_c=8,0\text{--}17,2 \text{ нм}$).

Таблица 4.16 – Степень графитации и размер кристаллитов исходных образцов оксидов графита и полученных терморасширенных графитов

Образец	Межплоскостное расстояние d_{002} , нм	Степень графитации g , %	Размер кристаллитов L_c , нм
ОГ_16h	0,336	88	8,3
ОГ_НСl	0,339	57	8,0
ОГ_0h	0,337	79	17,2
ИГ	0,337	81	10,3
вОГ_16h	0,337	81	16,4
вОГ_НСl	0,337	81	34,6
вОГ_0h	0,337	81	34,6
ТРГ-ИГ	0,335	99	38,3

При проведении термического восстановления оксидов графита с получением вОГ степень графитации образцов заметно возрастала, также возрастал размер кристаллитов L_c . Степень графитации образцов вОГ_16h, вОГ_НСl, вОГ_0h составляет одинаковую величину – 81%, что говорит об их сходстве в кристаллическом строении таких материалов, полученных после термического воздействия на оксиды графита. Были получены достаточно высокие значения степени графитации ТРГ-ИГ, который согласно РФА содержит 99 % углерода в sp^2 -гибридизации. Интересно, что степень графитации образца без дополнительной выдержки ОГ_0h ниже по сравнению с ОГ_16h. Это может указывать на то, что длительная выдержка после добавления пероксида водорода вызывает восстановление оксида графита с повышением отношения С:О.

По данным энергодисперсионной спектроскопии были получены отношения С:О всех образцов (таблица 4.17). В образцах вОГ_НСl, вОГ_0h помимо углерода и кислорода содержались следы К, Мп, Сl. Наиболее интересно, что в образцах после термического восстановления оставалось некоторое содержание серы (вОГ_16h – 0,3 ат.%, вОГ_НСl – 0,17 ат.%, вОГ_0h – 0,26 ат.%).

Содержание серы в исходных оксидах графита составило вОГ_16h – 2,12 ат.%, вОГ_НСl – 0,21 ат.%, вОГ_0h – 0,34 ат.%. Интересно, что для образца ОГ_16h, содержащего меньшее количество кислорода среди оксидов графита, содержание серы падает при термическом восстановлении, а для образцов вОГ_НСl и вОГ_0h меняется незначительно.

Таблица 4.17 – Содержание элементов по данным ЭДС

Образец	Содержание элементов, ат.%		Отношение С:О, ат.
	С	О	
ОГ_16h	65,5	22,8	2,87
ОГ_НСl	60,0	39,8	1,51
ОГ_0h	62,9	36,8	1,71
ИГ	71,8	28,2	2,55
вОГ_16h	86,6	11,2	7,73
вОГ_НСl	86,3	13,3	6,49
вОГ_0h	87,6	11,9	7,36
ТРГ-ИГ	93,6	5,7	16,4

После термического расширения у всех образцов повышается содержание углерода и снижается содержание кислорода, что свидетельствует о выделении газовой фазы, образующейся при разложении функциональных групп, а также выделении интеркалированной воды. В среднем отношение С:О для оксидов графита повышалось примерно в 4 раза. В то же время, если сравнивать исходный ИГ и ТРГ-ИГ, то содержание углерода в терморасширенном графите увеличилось примерно в 6,5 раз. Таким образом, терморасширенный графит более полно теряет газовую фазу по сравнению с оксидами графита. Для оксидов графита характерна общая зависимость, где оксиды графита с меньшим С:О так же дают меньшее С:О после восстановления, что может указывать на сходство процессов термического восстановления для ОГ различных степеней окисленности.

РЭМ, как метод исследования поверхности материалов, не дает исчерпывающей информации для исследования непористых материалов, таких как оксиды графита (рисунок 4.30).

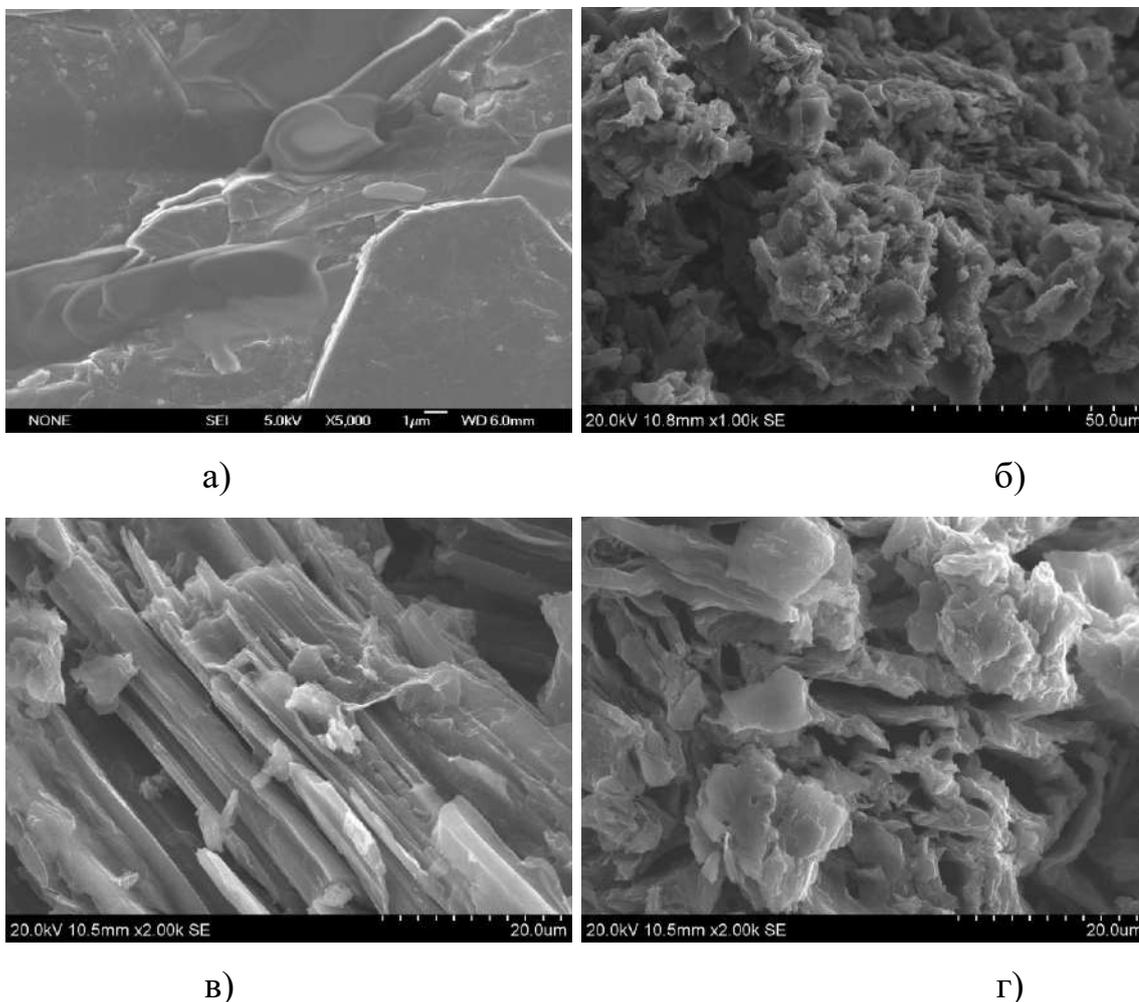


Рисунок 4.30 – РЭМ-микрофотографии образцов ИГ (а), ОГ_{16h} (б), ОГ_{HCl} (в), ОГ_{0h} (г)

РЭМ-снимки вОГ, полученного из различных прекурсоров, показаны на рисунке 4.31. вОГ представлен изогнутыми частицами с наличием крупных пор между пакетами графита. Видно, что в результате термического расширения образца появляются отдельные мелкие частицы размером 0,5–2 мкм. Для терморасширенного графита характерно наличие изогнутых графитовых пакетов и размер частиц такого материала существенно крупнее по сравнению с вОГ.

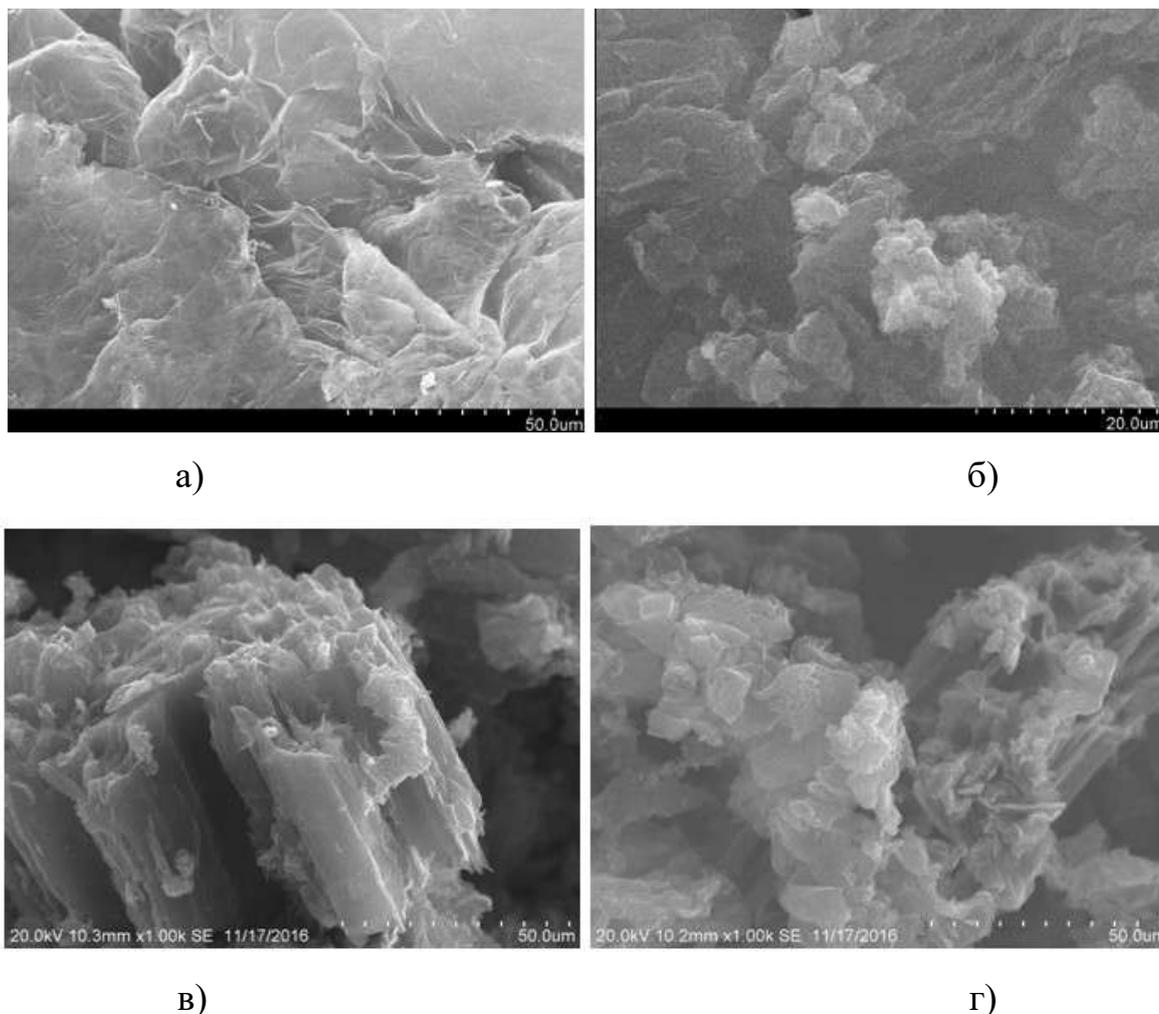


Рисунок 4.31 – РЭМ-микрофотографии образцов ТРГ-ИГ (а), вОГ_16h (б), вОГ_НСl (в), вОГ_0h (г)

Сами по себе данные РЭМ дают недостаточно информации о пористой структуре терморасширенных графитов, поэтому для оценки удельной поверхности и других текстурных характеристик образцов проводили исследования методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица 4.18). Рассматривая оксиды графита, следует отметить, что их удельная площадь поверхности находится в диапазоне 6–24 м²/г. При этом образцы ОГ_НСl и ОГ_0h полностью мезопористые, в отличие от ОГ_16h, у которого в составе есть микропоры (7 м²/г), причиной появления которых, очевидно, является длительная выдержка образца в реакционной смеси после добавления Н₂О₂.

Таблица 4.18 – Текстурные характеристики образцов

Образец	Удельная площадь поверхности микропор, м ² /г	Удельная площадь поверхности мезопор, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Общая удельная площадь поверхности, м ² /г
ОГ_16h	7	17	0,035	3,8	24
ОГ_НС1	0	7	0,04	12	7
ОГ_0h	0	6	0,022	14	6
ИГ	-	-	-	-	40
вОГ_16h	0	300	1,8	3,8	300
вОГ_НС1	76	123	0,485	9,7	199
вОГ_0h	8	93	0,576	22,8	101
ТРГ-ИГ	17	158	0,29	5,9	175

Образец, полученный из ОГ_16h, обладал большей удельной поверхностью по сравнению с остальными образцами (вОГ_НС1 – 199 м²/г, вОГ_0h – 101 м²/г) при условии, что он был наименее окисленным. Если сравнить полученную общую удельную площадь поверхности, то она обратно пропорциональна отношению С:О. То есть, при нагревании сильнее расширяется и формирует пористую структуру тот образец оксидов графита, у которого С:О меньше. При этом, последний обладает меньшей долей микропор и большим средним диаметром пор (22,8 нм). Эффект получения более пористых образцов вОГ из менее окисленных оксидов графита так же обнаруживается для образцов ОГ, исследуемых в разделе 4.1.

Таким образом, вОГ_НС1 можно рассматривать, как преимущественно микропористый материал, а вОГ_0h, как мезопористый. Если сравнивать оксиды графита между собой, то среди них наименьшим содержанием кислорода в элементном составе обладает ОГ_16h и, вероятнее всего, это и является причиной более низкого значения L_c . В то же время, этот образец показывает наибольшую

степень расширения и наименьшую насыпную плотность среди образцов оксидов графита (таблица 4.19). Таким образом, можно сделать вывод, что более пористые типы вОГ получают из оксидов графита меньшей степени окисленности. При этом интересно отметить, что вОГ_16h показывал сравнительно высокие степени расширения и выход.

Таблица 4.19 – Результаты измерений насыпной плотности

Образец	Насыпная плотность, г/см ³	Степень расширения	Выход, %
вОГ_16h	0,021±0,006	26,2	41,0
вОГ_НСl	0,030±0,005	12,7	37,5
вОГ_0h	0,048±0,004	8,1	46,2
ТРГ-ИГ	0,016±0,0015	42,5	75,2

Из результатов видно, что выход среди пористых графитовых материалов гораздо больше у образца, полученного из интеркалированного графита (ТРГ-ИГ), и он составил 75,2%. В то же время выход вОГ, полученного из различных оксидов графита, варьируется в диапазоне 37,5–51,1%. Стоит отметить, что сравнительно высокая температура нагрева, практически в два раза превышающая температуру их термического расширения, приводит к снижению массы практически в 2 раза по сравнению с исходным материалом.

Данные насыпной плотности также являются некоторым дополнением к данным выхода (таблица 4.19). Наибольшей степенью расширения и наименьшей насыпной плотностью обладал образец ТРГ-ИГ. Образцы вОГ_НСl и вОГ_0h примерно одинаковы по всем свойствам, поскольку методика их приготовления несколько близка, но насыпная плотность вОГ_0h больше чем у вОГ_НСl они составляют 0,048 г/см³ и 0,03 г/см³ соответственно, то есть насыпная плотность вОГ_0h больше, по сравнению с вОГ_НСl на ~39%.

4.4.2 Исследование динамики изменения выхода и насыпной плотности

Термические способы получения вОГ и ТРГ являются очень часто используемыми, поэтому с научной точки зрения важным является установление зависимостей выхода и насыпной плотности при получении данных материалов из ОГ и ИГ, соответственно. Для этого образцы ОГ и ИГ нагревали до различных температур (25°C, 225°C, 325°C, 425°C, 500°C) по методике, представленной в разделе 2.10. Выемка образцов производилась по достижении вышеуказанной температуры. Таким образом, было возможно провести оценку изменения массы и насыпной плотности образца при его нагревании в динамике в зависимости от температуры. В качестве модельных исходных образцов использовались ОГ_НС1 (как типичный образец оксида графита) и ИГ.

Динамика изменения выхода и насыпной плотности образцов представлена на рисунке 4.32.

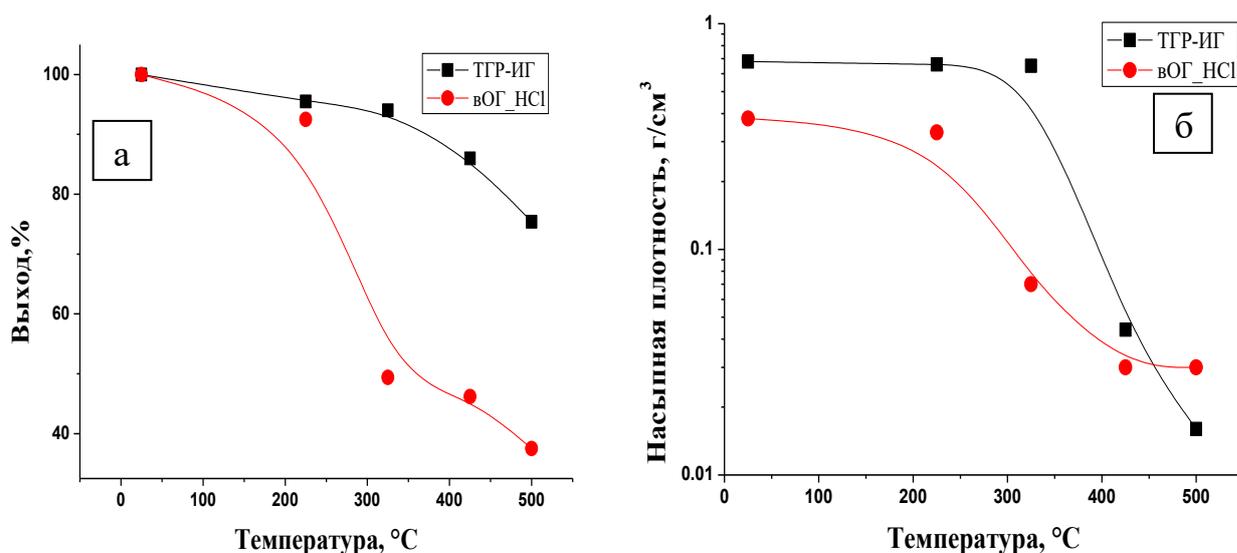


Рисунок 4.32 – Динамика изменения выхода (а) и насыпной плотности (б) оксида графита (образец ОГ_НС1) и интеркалированного графита (образец ИГ) и при нагреве (скорость нагрева – 20°C/мин, начальная температура – 25±2°C)

Выход вОГ варьируется в диапазоне от 92,5 до 37,5% относительно исходного образца. Исходя из элементного состава, оксид графита значительно более сильно теряет массу по сравнению с интеркалированным графитом, что выражается в выделении CO, CO₂, H₂O, как главных продуктов разложения

функциональных групп. Поскольку интеркалированный графит не содержит такого количества функциональных групп на поверхности и является материалом другой природы, который обладает высокой степенью графитации (81%, по сравнению с 57% для ОГ), то его выходы варьируются в диапазоне от 75,4 до 95,5%.

Из рисунка видно, что расширение интеркалированного графита менее выражено, чем у ОГ_НСI. Однако при превышении 425°C насыпная плотность образца ИГ сильно падает и это снижение значительно более выраженное по сравнению с ОГ_НСI, что может быть связано с более растянутым по температурному диапазону разложением функциональных групп. Если зависимость насыпной плотности от температуры для нагревания оксида графита имеет линейный характер в диапазоне температур ~225–425°C, то для интеркалированного графита этот участок в среднем сдвинут на 100°C в область более высоких температур. Если рассматривать значения насыпной плотности, то насыпная плотность ТРГ-ИГ становится ниже по сравнению с вОГ_НСI только после 425–450°C, до этого последний обладал более низкой насыпной плотностью на уровне около 0,03 г/см³.

Если рассматривать оптимум получения достаточно высокого выхода и низкой насыпной плотности, то такое значение находится в районе ~250°C (для оксида графита) и ~350°C для ИГ. Данное различие связано с температурами начала выделения газовой фазы и увеличения объема материала при нагревании. У ИГ процесс разложения ИСГ происходил примерно на 100°C позже по сравнению с оксидом графита ОГ_НСI. Для сравнения, ТГ/ДСК кривые нагрева ИГ приведена на рисунке 4.33. Поскольку ИГ расширялся в тигле при нагревании со скоростью выше 5°C/мин, то термические кривые удалось получить только при 2,5°C/мин и при данной температуре процесс начала интенсивного разложения ИСГ, соответствовал началу ДСК пика в районе 273°C.

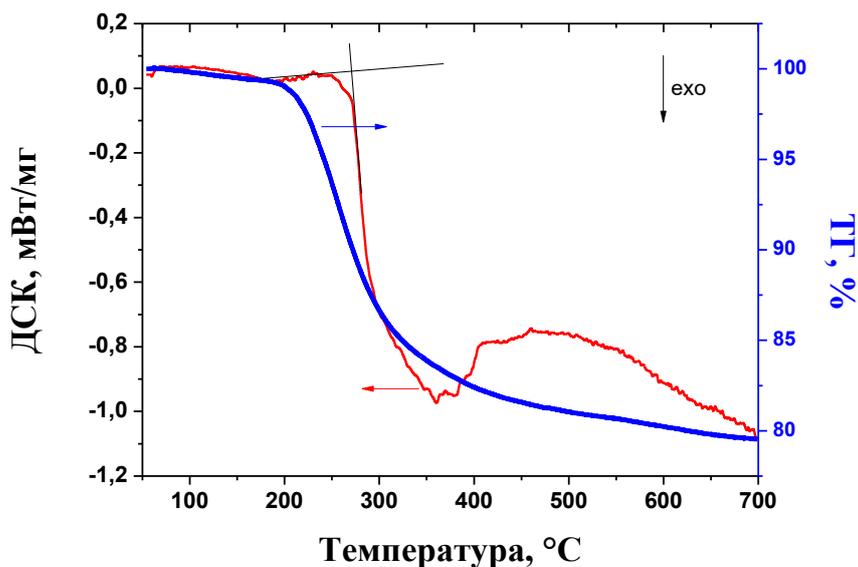


Рисунок 4.33 – ТГ/ДСК кривые нагрева ИГ (Ar, 2,5°C/мин)

4.4.3 Исследование сорбционных характеристик

В данном разделе проводились исследования сорбционных свойств восстановленных оксидов графита вОГ_HCl , вОГ_0h и терморасширенного графита ТРГ-ИГ при адсорбции модельных веществ ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_7$, метиленовый синий) при комнатной температуре ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Для сравнения, сорбционные эксперименты проводились также на оксидах графита. Основной оцениваемой характеристикой была степень извлечения, определяемая фотокалориметрически.

4.4.3.1 Адсорбция бихромат-ионов

Извлечение бихромат-ионов из водного раствора производилось образцами вОГ_HCl , вОГ_0h и ТРГ-ИГ (исходная концентрация раствора 0,06 мг/л). Из данных, представленных на рисунке 4.34 видно, что вОГ , полученный из оксидов графита ОГ_HCl и ОГ_0h , поглощает 87% (вОГ_HCl) и 84% (вОГ_0h) при комнатной температуре. При этом терморасширенный графит практически не поглощает бихромат-ионы, и его частицы всплывают на поверхность не диспергируясь. Можно предположить, что высокая степень графитации образца (99%) определяет его гидрофобность. В дальнейшем данный образец не

исследовался, поскольку он показал также низкую смачиваемость и низкую эффективность поглощения.

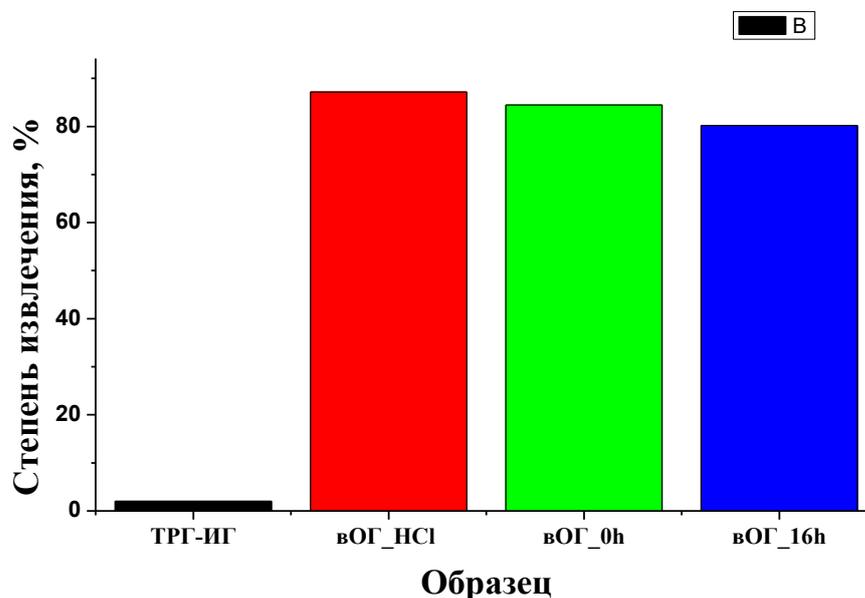


Рисунок 4.34 – Зависимость степени извлечения бихромат ионов в зависимости от образца

Более высокая степень поглощения образцом BOG_HCl связана с большим содержанием кислорода по сравнению с BOG_0h в соответствии с данными ЭДС (подраздел 4.4.1) и большей пористостью образца (199 и 101 м²/г для BOG_HCl и BOG_0h, соответственно). При этом несмотря на сравнительно высокую удельную площадь поверхности образца терморасширенного графита TRG-ИГ (175 м²/г), высокая степень упорядоченности материала в сочетании с отсутствием функциональных групп не позволяет обеспечить хорошую адсорбцию.

На рисунке 4.35 показана динамика изменения степени извлечения бихромат-ионов от концентрации раствора образцом BOG_HCl. Как видно, эффективность извлечения бихромат-ионов падает с ростом концентрации. При увеличении концентрации бихромата калия в растворе с 10 до 20 мг/л происходит падение степени извлечения до 47,5% и далее существует практически линейная зависимость между степенью извлечения и концентрацией.

Можно предположить, что существует химическое взаимодействие между бихромат-ионами и BOG, но согласно литературным данным [281,282] этот фактор

можно полностью исключить, и основным доминирующим механизмом является именно физическая сорбция.

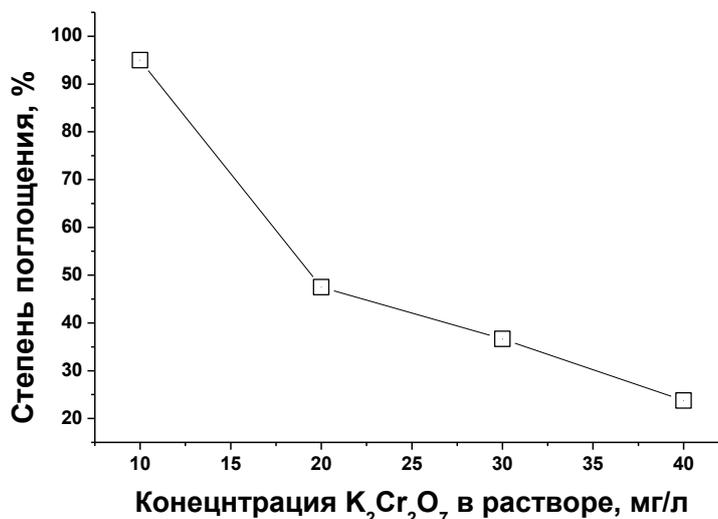


Рисунок 4.35 – Динамика изменения степени извлечения бихромат ионов от концентрации раствора

4.4.3.2 Адсорбция метиленового синего

На рисунке 4.36 показано сравнение степени поглощения метиленового синего различными оксидами графита и восстановленными оксидами графита. Наибольшей поглощательной способностью обладал образец ВОГ_16h. Его сорбция составила 82,5%. Наиболее низкая сорбция зафиксирована для образца ОГ_0h со степенью поглощения 66,2%. Образцы ОГ_0h и ВОГ_0h, показывают более низкую сорбцию по сравнению со всеми остальными образцами, что связано с более низким содержанием кислородсодержащих функциональных групп, которое как в оксиде графита, так и в восстановленного оксиде графита оказывает значительное влияние на поглощение метиленового синего. Несмотря на вышесказанное, однозначно сказать, что сорбционные свойства терморасширенных графитов лучше, чем у оксидов графита, нельзя, поскольку, например, степень поглощения образца ВОГ_НС1, полученного из ОГ_НС1 равна 80%, а самого ОГ_НС1 – 81,25 %. Этот образец в восстановленном виде показывал наименьшее С:О среди ВОГ (С:О 6,49 для ВОГ_НС1, по сравнению с 7,73 и 7,36 для ВОГ_16h и ВОГ_0h, соответственно). То есть существует определенное

содержание функциональных групп, которое соответствует определенной степени окисленности, до которой содержание кислорода в вОГ оказывает влияние на сорбцию. Но, безусловно, если брать усредненно, то оксиды графита показывают лучшую сорбцию метиленового синего и тот факт, что это практически непористые материалы, указывает на хемосорбционный характер поглощения метиленового синего данными углеродными материалами (как оксидами графита, так и восстановленными оксидами графита).

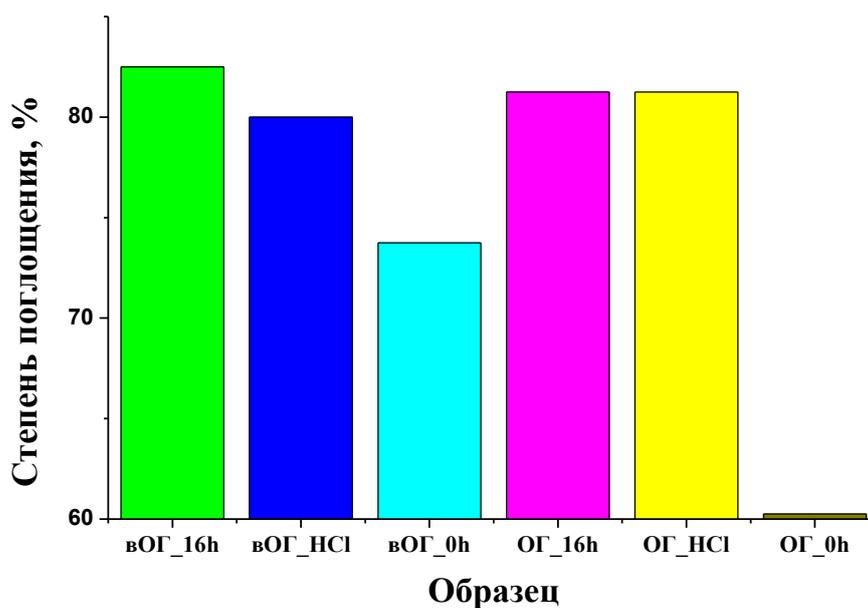


Рисунок 4.36 – Сравнение эффективности сорбционных свойств ОГ и ТРГ при начальной концентрации 8 мг/л (время сорбции 15 мин, $25\pm 2^\circ\text{C}$)

Поскольку эффективность поглощения метиленового синего выше у образца vOG_16h, то на нем далее был проведен ряд экспериментов по оценке изменения эффективности поглощения этого материала при различном времени контакта, включая сравнение с OG_16h (рисунок 4.37). Сорбционные эксперименты показали, что при коротком времени сорбции (2 мин) поглощение метиленового голубого вОГ выше, по сравнению с поглощением оксида графита на 13,8%. Однако, при длительном времени контакта (15 мин) вОГ и оксид графита сорбируют практически одинаковое количество красителя (различие в пределах 1,25%), при этом значение степени поглощения приближается к некоторому равновесному значению 80–85%. Следовательно, преимущество вОГ

перед оксидом графита в том, что его сорбция метиленового синего происходит эффективнее при относительно малых временах контакта. Более того, при поглощении в течение 15 мин значение адсорбированного метиленового синего практически приближается к равновесному так как, например, адсорбция в течение 6 дней при комнатной температуре приводит к конечному значению 86,6% (сорбция раствора с исходной концентрацией 20 мг/л) и 86,07% (сорбция раствора с исходной концентрацией 4 мг/л).

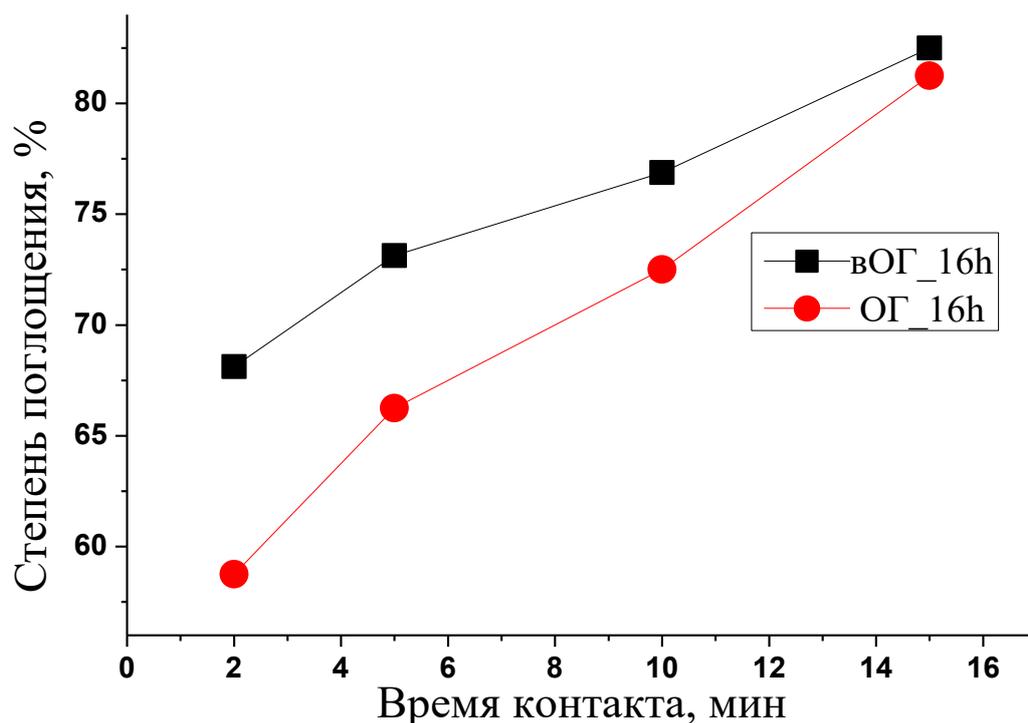


Рисунок 4.37 – Диаграмма эффективности очистки ОГ и ТРГ при различном времени контакта (8 мг/л, $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

Для того чтобы оценить влияние функциональных групп ТРГ и ОГ на эффективность поглощения, были проанализированы РФЭС-спектры образцов вОГ_16h и ОГ_16h. В обоих образцах обнаружены пики, соответствующие S, C, и O (примесей других элементов обнаружено не было). При этом сера содержалась в форме примесей. Относительные атомные концентрации соответствующих элементов, определенные на основании данных РФЭС, приведены в таблице 4.20.

Таблица 4.20 – Атомные отношения элементов в приповерхностном слое образцов

Образец	[C–O]/[C]	[C=O]/[C]	[O–C=O]/[C]	[S]/[C]	[O]/[C]
ОГ_16h	0,46	0,65	0,10	0,024	0,96
вОГ_16h	0,06	0,03	0,05	0,008	0,16

Содержание функциональных групп в различных формах представлено в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Значения энергий связи C1s, S2p_{3/2}, O1s и Si2p исследованных образцов. Калибровка шкалы по линии C1s ($E_{св} = 284,50$ эВ).

Образец	C1s				S2p _{3/2}	O1s			
	C–C	C–O	C=O	O–C=O	(SO ₄) ²⁻	C–O (SO _x) ²⁻	O=C	ОН	H ₂ O
ОГ_16h	284,5 (45%)	286,2 (21%) *	287,3 (30%) *	289,0 (4%) *	168,4	531,5	532,5	–	–
вОГ_16h	284,5 (87%)	286,4 (5%)	287,3 (2%)	288,6 (4%)	164,0 168,3	530,4 531,5	532,7	533,6	535,6

*Большая часть углерода находится в окисленном состоянии.

На рисунке 4.38 показаны C1s спектры образцов оксида графита ОГ_16h и восстановленного оксида графита вОГ_16h. В C1s спектрах присутствовали 4 компоненты в области 284,5, 286,2, 287,3 и 288,6–289,0 эВ. Согласно литературным данным пики в районе 286,2, 287,3 и 288,6–289,0 эВ могут быть отнесены к углероду, образующему связь C–O, C=O и O–C=O, соответственно [77,219].

Также на рисунке 4.38 предоставлены спектры O1s исследованных образцов. В спектре O1s оксида графита наблюдались два пика в районе 531,5 и

532,5 эВ. Первый относится к кислороду в составе SO_x -групп и кислороду, образующему связь с углеродом (C–O). Второй пик относится к кислороду образующему двойную связь с углеродом (C=O). После термического восстановления в спектре O1s в спектре появляются дополнительные пики в 530,4, 533,6 и 535,6 эВ. Малоинтенсивный пик в районе 530,4 эВ, вероятно, относится к кислороду, входящему в состав SO_x -групп, так как в спектре S2p серы также появляется дополнительный пик в области 164,0 эВ. Два пика в области больших энергий связи относятся к OH-группам (533,6 эВ) и воде (535,6 эВ).

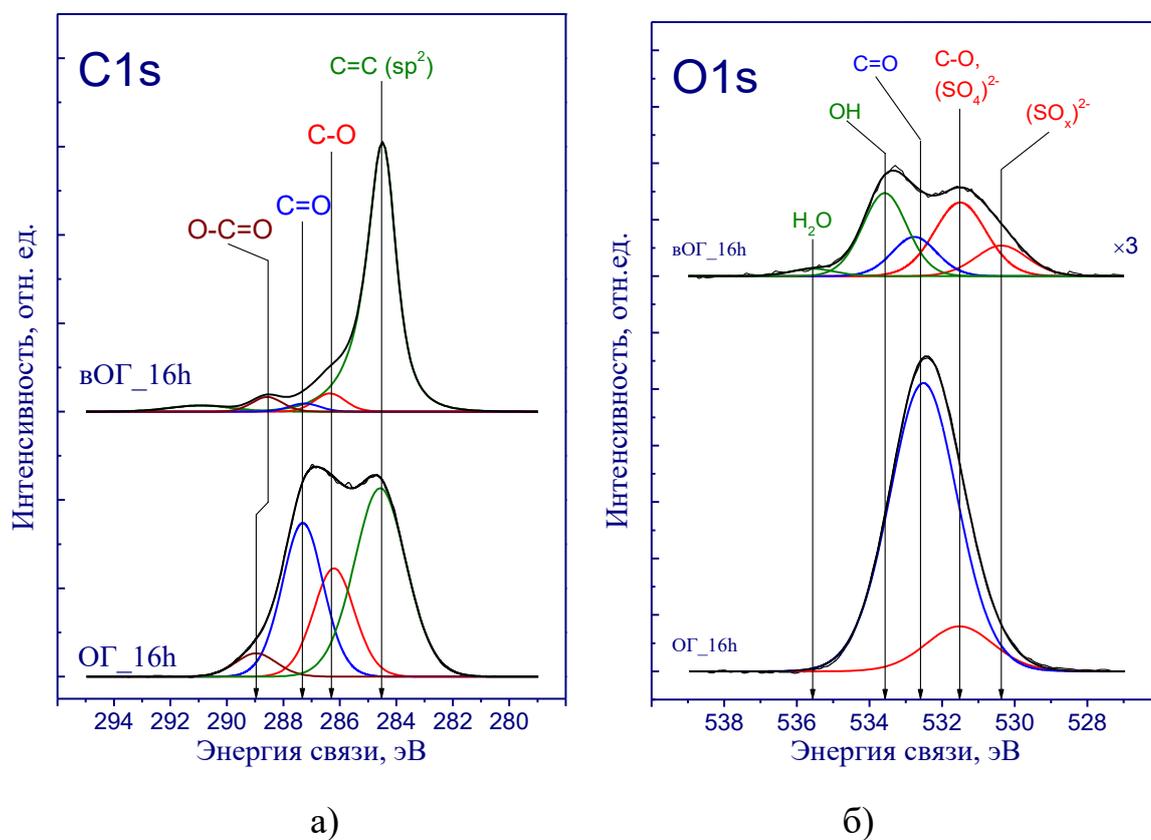


Рисунок 4.38 – C1s (а) и O1s (б) спектры РФЭС образцов ОГ_16h и vОГ_16h

ОГ_16h обладал существенно большим количеством функциональных групп, которые после термического восстановления удаляются в виде газовой фазы. При этом восстановление приводит к образованию связей между углеродом и гидроксильной группой, сульфатной группой. Причем, можно увидеть, что концентрация карбоксильных групп после термического воздействия остается практически неизменной, что может говорить о том, что именно они и

определяют такой высокий отклик вОГ и ОГ при адсорбции метиленового синего. Таким образом, высокая адсорбция ОГ связана с наличием поверхностных групп (карбоксильных групп, главным образом) при условии, что его пористость крайне низкая. Поскольку вОГ также содержит эти группы, но в несколько меньшем количестве, однако обладает более высокой удельной площадью поверхности, то именно вклад высокой пористости образца играет роль при малых временах контакта. При сравнительно долгой адсорбции различия между ОГ и вОГ снижаются, указывая на хемосорбционный характер поглощения метиленового синего.

4.5 Получение оксида графена в форме пленки

Получение оксида графена возможно при многократном воздействии окислителей, которое проводилось при двукратном проведении синтеза по модифицированному методу Хаммерса (методика описана в разделе 2.12). При этом пленка самопроизвольно формировалась при оставлении суспензии полученного ОГ после многократной промывки и выпаривания.

На рисунке 4.39 показаны РЭМ- и ПЭМ-микрофотографии пленки оксида графена. Из данных рисунка 4.39б видно, что толщина пленки составляет менее 100 нм, поскольку было возможно получить достаточно качественные ПЭМ-снимки. ПЭМ-микрофотографии показывают, что слои оксида графена были сильно изогнуты.

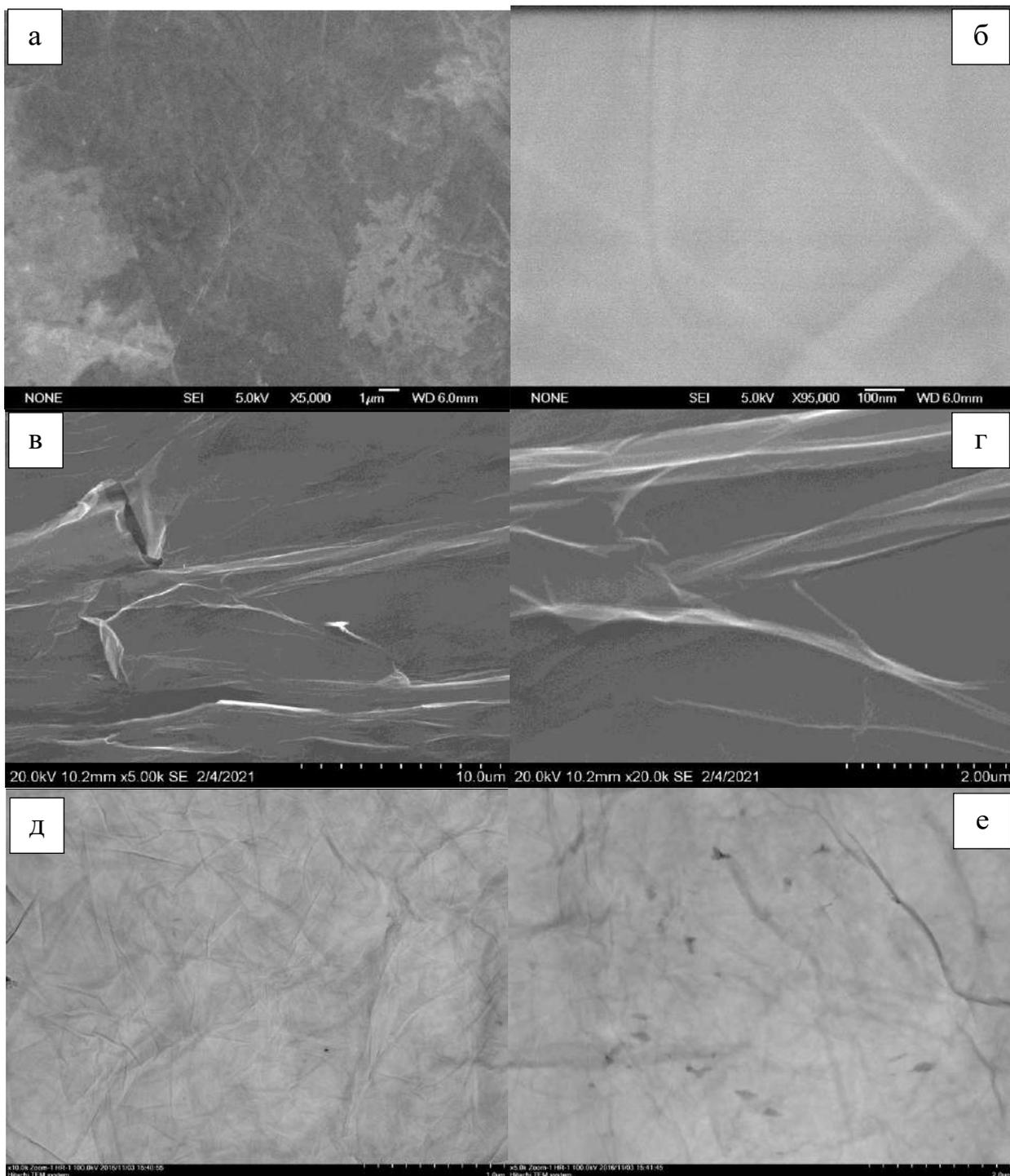


Рисунок 4.39 – РЭМ- (а-г) и ПЭМ-микрофотографии (д, е) пленки ОГ

Рентгенограмма образца показана на рисунке 4.40. В отличие от типичных образцов ОГ, которые были рассмотрены в предыдущих главах, в спектрах образца можно наблюдать отдельные пики, соответствующие различным межплоскостным расстояниям $8,5651 \text{ \AA}$, $7,1522 \text{ \AA}$, $6,2127 \text{ \AA}$, $4,1421 \text{ \AA}$, $3,5767 \text{ \AA}$ ($2\theta=10,3^\circ$; $12,4^\circ$; $14,24^\circ$; $21,5^\circ$; $24,9^\circ$). То есть помимо классического рефлекса,

соответствующего отражению 002 графита в районе $2\theta=26^\circ$ также присутствуют рефлексы, которые можно отнести к оксиду графена, но с различными межплоскостными расстояниями.

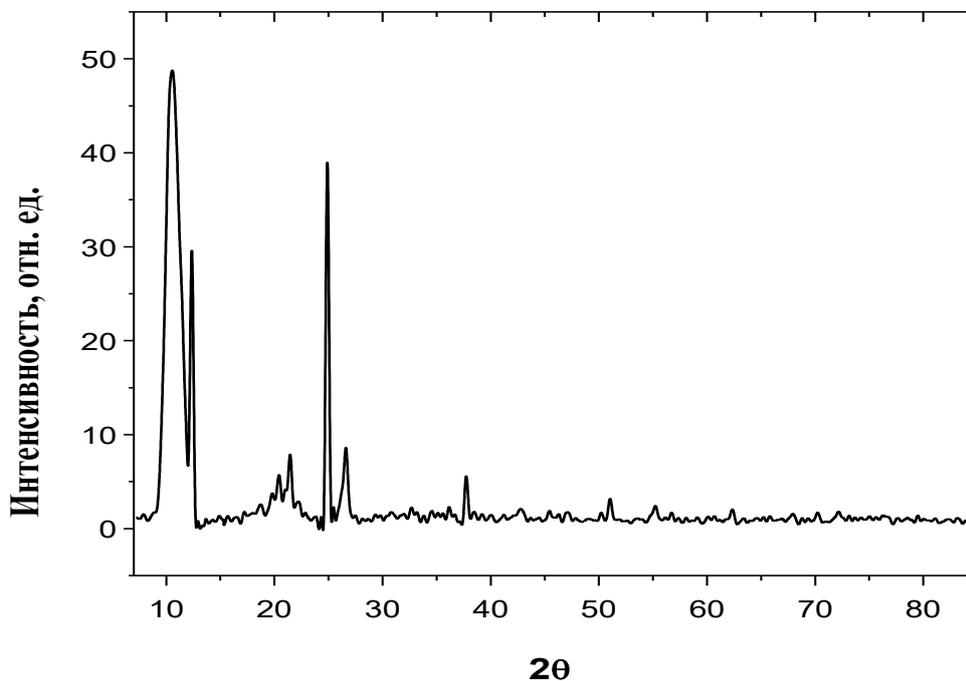


Рисунок 4.40 – Рентгенограмма пленки ОГ

По данным ЭДС пленка содержала 69,72 ат.% углерода и 27,8 ат.% кислорода. В качестве примесей можно выделить серу (2,21 ат.%) и следы К, Mn, Si (остаток). Согласно РФЭС образец содержал 72,7 ат.% углерода и 27,3 ат.% кислорода. На рисунке 4.41 приведен $C1s$ фотоэлектронный спектр пленки ОГ.

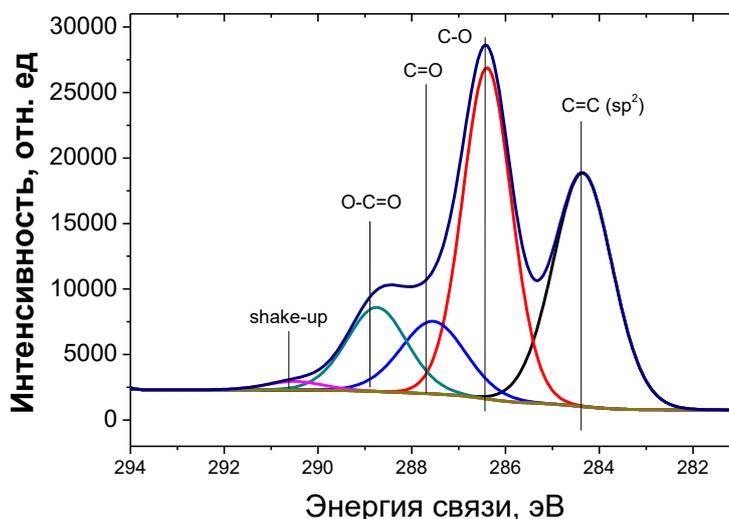


Рисунок 4.41 – $C1s$ фотоэлектронный спектр пленки ОГ

В таблице 4.22 приведены относительные содержания компонентов в C1s спектре оксида графена. Наряду с компонентом, относящимся к углероду в sp^2 -гибридизации (284,35 эВ) в спектре присутствовали компоненты, соответствующие углероду, связанному с кислородом C–O, C=O и O–C=O при 286,39 эВ, 287,55 эВ и 288,5 эВ, соответственно. Видно, что окисленность пленки была очень высокой, поскольку суммарно, площадь компонентов, соответствующих углероду, связанному с кислородом выше по сравнению с компонентом C=C (sp^2). При этом больше всего содержание групп, в которых углерод связан одинарной связью с кислородом.

Таблица 4.22 – Относительные содержания компонентов в C1s спектре оксида графена

Компонент	Положение, эВ	Концентрация, ат.%
C=C (sp^2)	284,35	34,56
C–O	286,39	40,17
C=O	287,55	11,63
O–C=O	288,50	12,45

4.6 Исследование синтеза и модификации графитовых нанопластинок

Поскольку графитовые нанопластины получают при воздействии ультразвуковых колебаний на восстановленный оксид графита и другие пористые материалы (восстановленный оксид графена, терморасширенный графит), то большой интерес представлял вопрос изменения морфологии, структуры и текстурных характеристик получаемых ГНП в зависимости от вида используемого растворителя.

4.6.1 Получение графитовых нанопластинок в различных растворителях

Графитовые нанопластины были получены при диспергировании вОГ (время 30 мин, частота озвучивания 22,7–23 кГц, удельная мощность 10 Вт/см³) в

среде различных растворителей, маркировка которых соответствовала виду последних: ТРГ (исходный образец), ТРГД (получен в диметилсульфоксиде), ТРГП (получен в пропанол-2), ТРГХ (получен в хлороформе).

РЭМ-микротографии образцов до и после ультразвуковой обработки показаны на рисунке 4.42а и 4.42б. Образец состоял из крупных частиц (размеры порядка 20–50 мкм) со слоистой структурой типа «гармошка». Образец вОГ, диспергированный в диметилсульфоксиде показан на рисунках 4.42в, 4.42г. Частицы были представлены агрегатами размером 20–100 мкм. При более высоком увеличении $\times 50000$ можно увидеть, что мелкие частицы из деформированных графитовых пакетов образовывали более крупные частицы. Диспергирование в ДМСО приводило к сильному разрушению частицы, что приводит к образованию нанопластинок толщиной до 100 нм (латеральные размеры пластин составили несколько микрометров).

Графитовый материал, полученный диспергированием в изопропанол, показан на рисунках 4.42д, 4.42е. Структура полученных агрегатов несколько напоминала предыдущий образец. Ультразвуковая обработка приводила к измельчению графитовых пакетов и их разрушению на более мелкие. Также в материале происходила эксфолиация. Такая обработка приводила к образованию плотных агрегатов. Графитовые нанопластинки образовывались на их поверхности. Можно предположить, что образование нанопластинок на поверхности агрегатов связано с воздействием кавитационной воды, которая может приводить к слиянию и агрегации частиц. Таким образом, получаем эффект обратный диспергированию. Предположительно, данный эффект можно связать с конструкцией установки, в которой были получены графитовые нанопластинки.

Воздействие ультразвука на вОГ в хлороформе (рисунки 4.42ж, 4.42з) производилось в очень щадящем режиме, если сравнивать образцы, полученные в диметилсульфоксиде и изопропанол. При этом такие ГНП являются более толстыми по сравнению с другими образцами (рисунок 4.42ж).

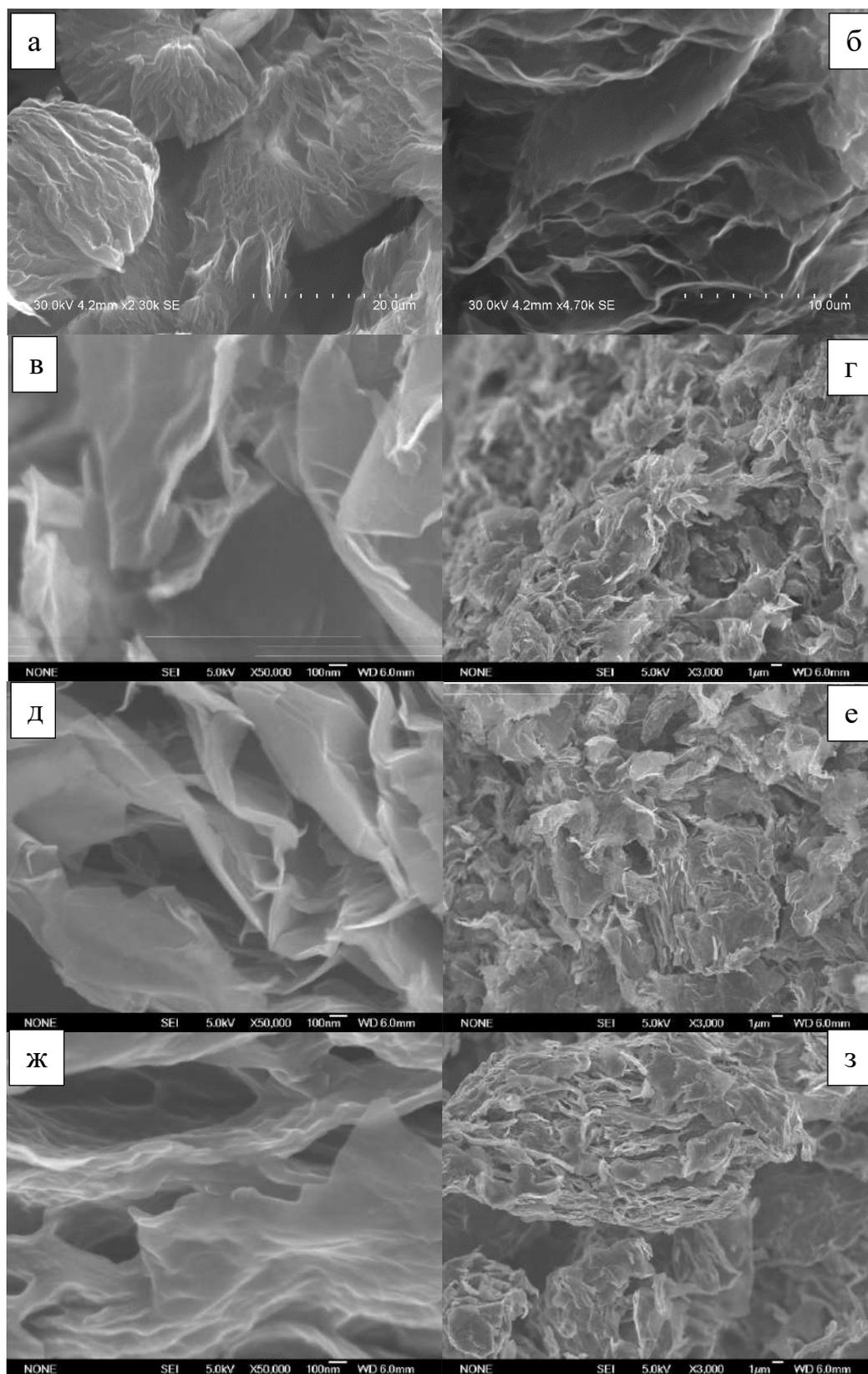


Рисунок 4.42 – РЭМ-микрофотографии образцов, полученных диспергированием в различных растворителях:

а,б – ТРГ, в,г – ТРГД, д,е – ТРГП, ж,з – ТРГХ

Результаты элементного анализа (по данным ЭДС) приведены в таблице 4.23.

Таблица 4.23 – Элементный состав образцов ГНП (с помощью ЭДС)

Образец	Содержание элементов, ат.%					C:O, ат.
	O	C	S	Mn	Cl	
ТРГ	12,6	87,2	0,2	0,1	0,0	6,9
ТРГД	15,2	84,2	0,5	0,0	0,0	5,5
ТРГП	13,2	86,5	0,2	0,1	0,0	6,5
ТРГХ	16,8	83,1	0,0	0,0	0,1	5,0

Ультразвуковая обработка приводила к повышению содержания кислорода. Значения содержания кислорода несколько менялись при использовании различного растворителя. Диспергирование в изопропанолe приводило к наиболее близким C:O по сравнению с исходным образцом. Наиболее низкое отношение показал образец, который диспергировали в хлороформе ТРГХ. Таким образом, в данном растворителе происходит восстановление образца. Обработка в диметилсульфоксиде приводит к образованию серы. Так, ее концентрация по сравнению с исходным оксидом графита повышалась в ~2,5 раза. Фазы графита присутствовали на дифрактограммах (рисунок 4.43).

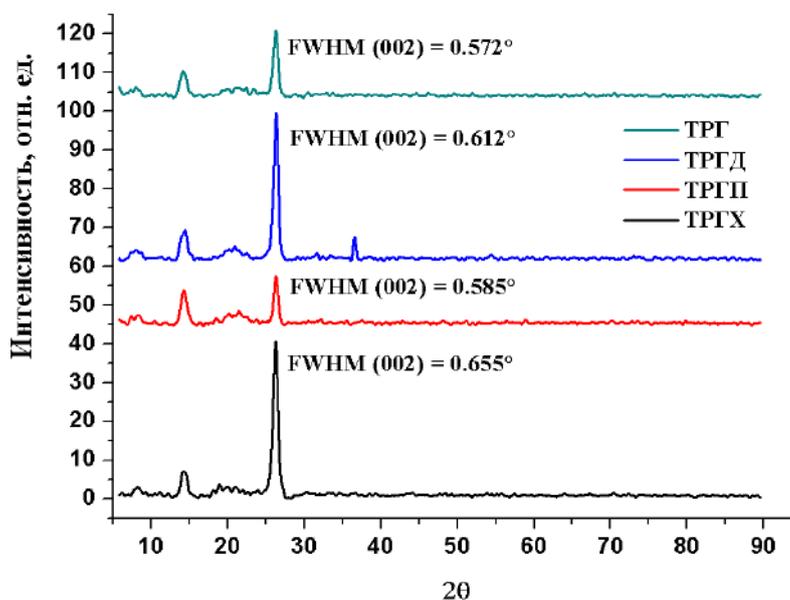


Рисунок 4.43 – Диффрактограммы образцов ГНП

Уширение рефлексов связано со снижением размеров кристаллитов. В частности, было обнаружено снижение размеров кристаллитов в направлении перпендикулярном базисной плоскости на 15–25% по сравнению с исходным образцом.

Низкотемпературная адсорбция азота показала снижение удельной площади поверхности (таблица 4.24). С теоретической точки зрения, ультразвуковое диспергирование должно приводить к росту удельной площади поверхности. Фактически исходный образец показал 213 м²/г и пористость всех остальных образцов 112,5 (хлороформ), 62 (диметилсульфоксид) и 40 м²/г (изопропанол). Можно предположить, что имело место так называемое «схлопывание» графитовых пакетов. Этот процесс сопровождается снижением объема пор. Наблюдался рост среднего размера пор, но общий объем пор снижался в ~2,5 раза. Данные распределения пор по размерам показали снижение числа пор, которые имели размер не более 80 нм (рисунок 4.44). Диаметр пор повышался для всех образцов. Согласно анализу размеров пор все образцы показали себя полностью мезопористым. Среди всех образцов, существенное отличие от других показал образец ТРГХ, который диспергировали в хлороформе (средний размер пор – 4 нм). Данный образец показал сравнительно высокое содержание микропор в общей удельной площади поверхности образца ТРГХ, ~24% ($S_{\text{микро}}=27 \text{ м}^2/\text{г}$).

Таблица 4.24 – Текстуальные характеристики

Показатель	ТРГ	ТРГД	ТРГП	ТРГХ
Удельная площадь поверхности ($S_{\text{уд}}$), м ² /г	213	62	40	112
Средний размер пор ($d_{\text{пор}}$), нм	17	24	35	4
Общий объем пор (V_{T}), см ³ /г	0,93	0,37	0,35	0,11
Удельная площадь поверхности микропор ($S_{\text{микро}}$), м ² /г	–	–	–	27

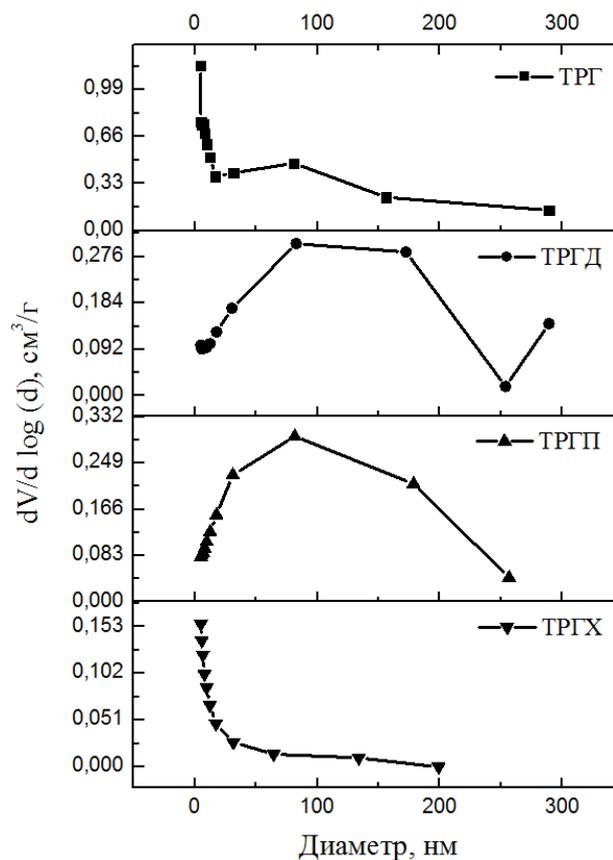


Рисунок 4.44 – Распределение пор по размерам образцов ВОГ, которые были диспергированы в различных средах

ИК-спектроскопия показало наличие различных функциональных групп в образцах (рисунок 4.45). Полосы при 1730 см^{-1} – C=O колебания в кетонах и карбоновых кислотах [283]. При 1550 см^{-1} присутствовал пик, соответствующий валентным колебаниями C–O в карбоксильных группах. В то же время валентные колебания C–O в спиртовых группах были обнаружены при 1219 см^{-1} . Полоса при 1142 см^{-1} предположительно может быть отнесена к колебаниям C–O связи в фенилгидроксильной группе [284].

Выраженные пики D и G присутствовали на КР-спектрах образцов. Первую моду можно отнести к структуре разупорядоченного графита. Вторая соответствует колебательным модам C–C углерод-углеродных связей в структуре графита, соответственно. Отношение интенсивностей $I(D)/I(G)$ указывало на степень разупорядоченности углеродного материала [243].

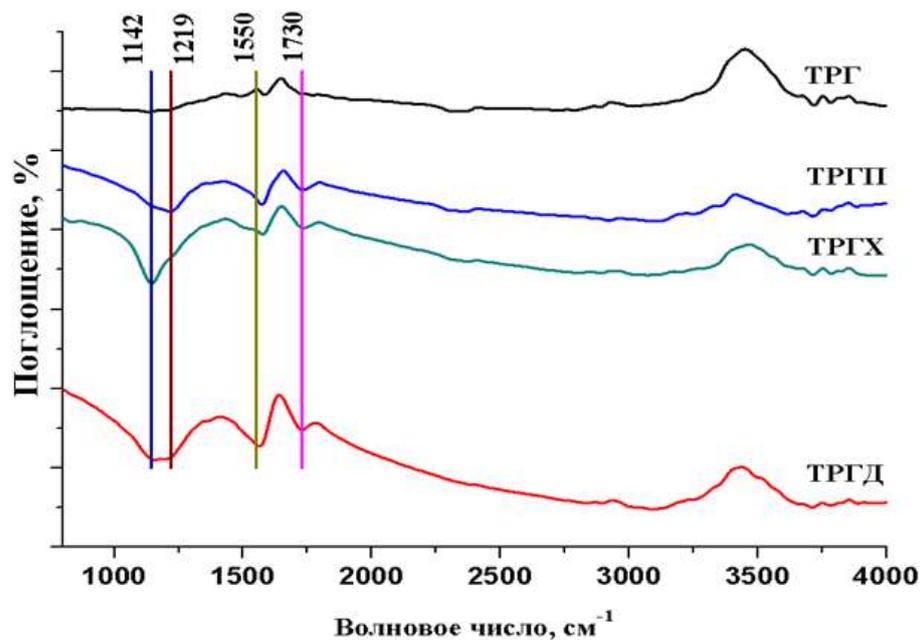


Рисунок 4.45 – ИК-спектры образцов вОГ, диспергированного в различных средах

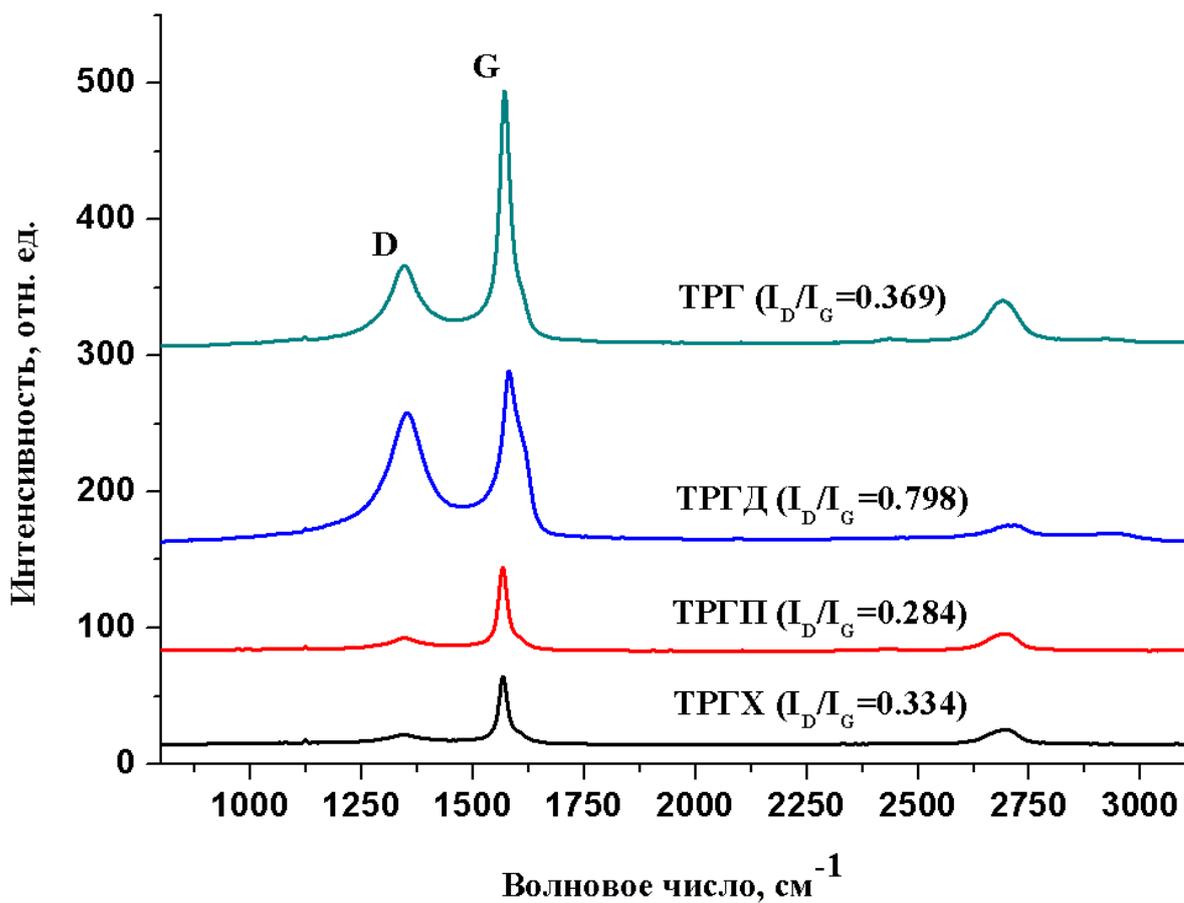


Рисунок 4.46 – КР-спектры образцов диспергированных в различных растворителях ($\lambda=514$ нм)

В соответствии с полученными данными, невозможно было установить четкую зависимость между результатами КР-спектроскопии в зависимости от типа используемого растворителя. Однако можно выделить некоторые общие черты отдельных образцов, в отличие от других. Так, образец ТРГД показал сравнительно высокую дефектность, что связано с его сильным разрушением в поле ультразвуковых колебаний и подтверждается данными РЭМ. Сравнение данных КР-спектров с литературными показывает, что полученные образцы были достаточно дефектными. Например, Tian и соавторы [285] получали ГНП с $I(D)/I(G)=0,05-0,1$. Однако в некоторых работах также дефектность ГНП сравнительно высокая. В работе [286] были получены ГНП с $I(D)/I(G)=0,95$ (электрохимическая эксфолиация). Предположительно, такие большие различия в дефектности главным образом связаны с исходным материалом, который подвергали диспергированию. В отдельных случаях он более дефектный, в других менее, и это определяет характеристики полученных ГНП. Так, метод термического восстановления приводит к получению достаточно дефектного ВОГ и закономерно, такая дефектность еще может повыситься при УЗ-диспергировании, в итоге сформировав финальную дефектность материала.

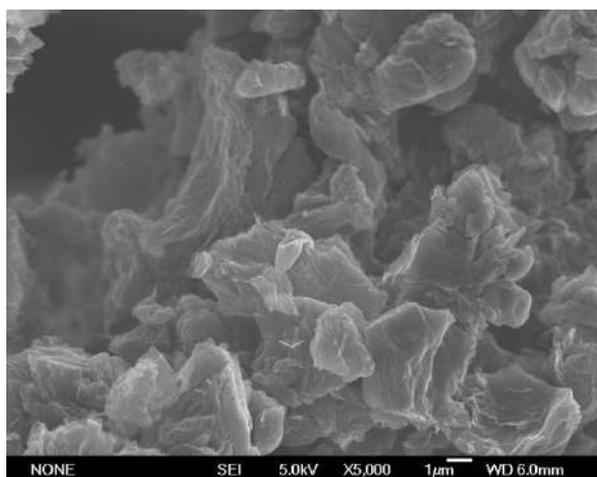
Таким образом, ультразвуковое диспергирование позволило получить ГНП с различными текстурными характеристиками, разным содержанием кислорода и дефектностью.

4.6.2 Обработка графитовых нанопластинок в азотной кислоте

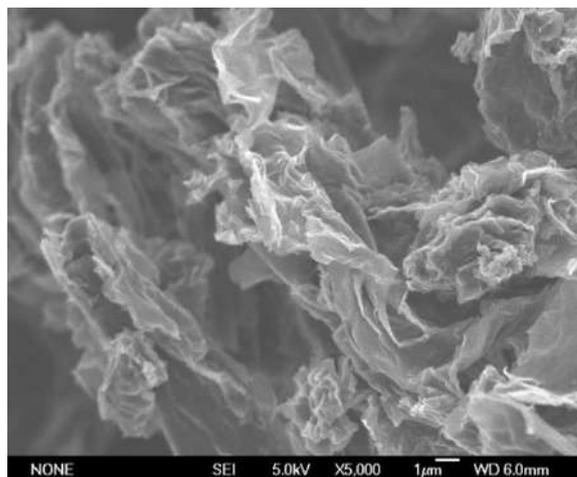
Предварительные эксперименты по применению ГНП в качестве электродов суперконденсаторов показали, что данный материал, несмотря на высокую степень графитации, содержал на своей поверхности недостаточно большое количество функциональных групп, и поэтому удельная емкость суперконденсаторов была невысокой (не выше 10–15 Ф/г). Поскольку такие электрохимические характеристики необработанных графитовых нанопластинок являются достаточно низкими, то для повышения характеристик

суперконденсаторов проводилась дополнительная обработка в растворах HNO_3 различной концентрации. Варьирование концентрации растворов было направлено на поиск той концентрации, которую можно успешно использовать при масштабировании процессов получения и обработки ГНП в укрупненном масштабе. В маркировке образцов ГНП была указана молярная концентрация раствора азотной кислоты (ГНП-1М, где 1М означает концентрацию), используемого для обработки.

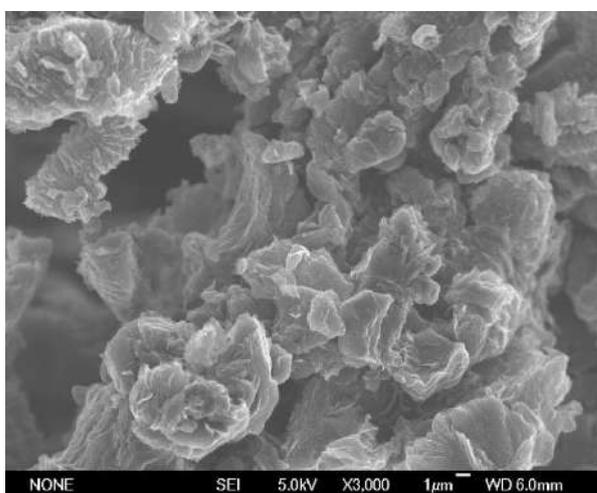
РЭМ-микротографии исходных ГНП (а, б, в) и обработанных в азотной кислоте (в, г, д) представлены на рисунке 4.47. Исходный образец графитовых нанопластинок состоял из агрегата нанопластинок (рисунок 4.47в). Обработка приводила к появлению разупорядоченных и сильно изогнутых агрегатов. При этом нанопластины оставались практически неизменными. На микротографиях хорошо видно отличие слоистой структуры ГНП-1М, которая является значительно более изогнутой и разупорядоченной по сравнению с исходными ГНП. По данным ЭДС в исходном материале соотношение С:О составило 6,4. Несмотря на то, что содержание кислорода было достаточно высоким, ГНП обладали низкой удельной емкостью при их использовании в качестве электродного материала суперконденсаторов (3 Ф/г при скорости развертки 2 мВ/с). Аналогичные результаты, полученные другими авторами также свидетельствовали о низком значении удельной емкости для необработанных ГНП [287]. Например, в работе [287] для повышения удельной емкости электродного материала на ГНП осаждались наночастицы MnO_2 . Удельная ёмкость исходных ГНП составляла 2 Ф/г, а после осаждения наночастиц диоксида марганца емкость возросла до 226 Ф/г. В отличие от данной работы, нами была рассмотрена проблема химической модификации ГНП, которая проводится без нанесения оксидных или каких-либо других материалов и закономерно без реализации вклада псевдоемкости. Это позволяет существенно снизить стоимость таких электродных материалов (кислотная обработка – один из самых дешевых методов) и оценить чистый вклад кислотной обработки ГНП в характеристики суперконденсаторов.



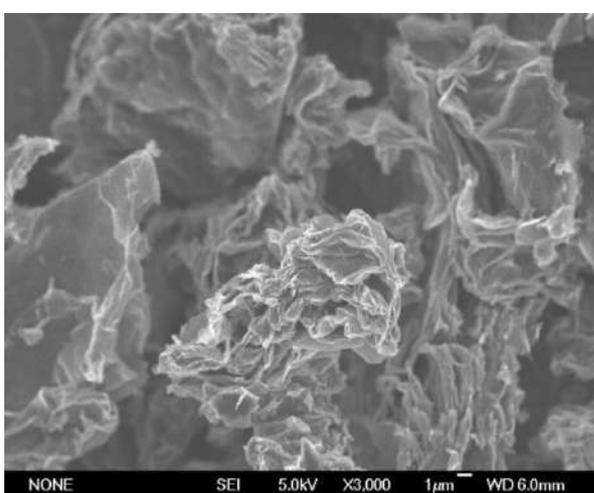
а)



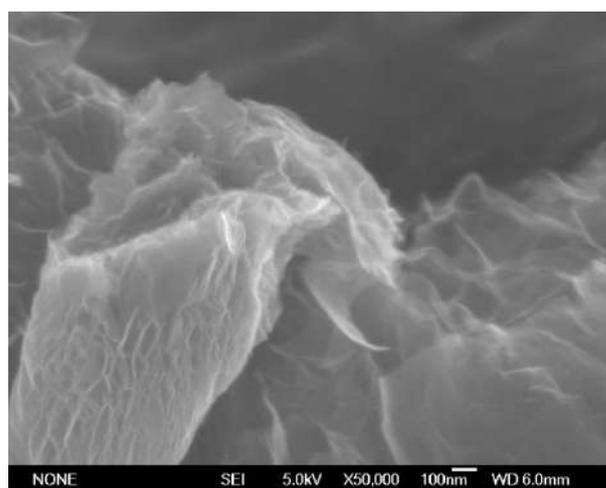
б)



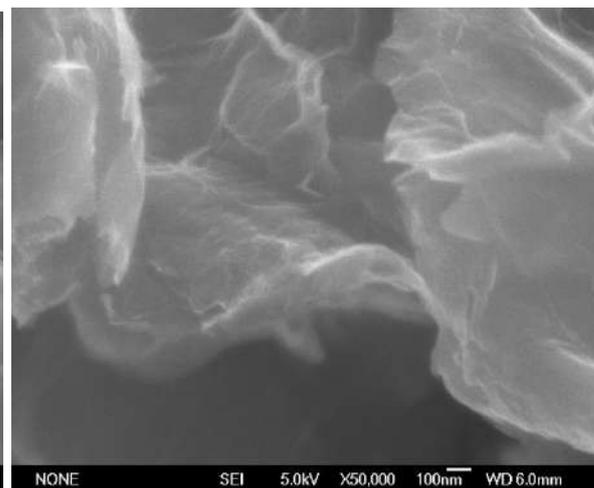
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.47 – РЭМ-микрофотографии образцов:

а, в, д – ГНП; б, г, е – ГНП-1М

Для повышения емкости ГНП были проведены эксперименты по их дополнительной обработке в растворах азотной кислоты. Повышение содержания кислорода, как результат образования поверхностных функциональных групп, должно положительным образом сказываться на удельной емкости материала, благодаря повышению концентрации кислородсодержащих функциональных групп. Влияние концентрации азотной кислоты на отношении С:О ГНП приведены в таблице 4.25.

Таблица 4.25 – Отношение С:О (по данным ЭДС) в зависимости от концентрации азотной кислоты

Концентрация HNO_3 , моль/л	Отношение С:О, ат.
-	6,4
0,1 М	5,7
0,5 М	5,0
1 М	4,9
2 М	5,5
3 М	4,3
4 М	4,1
5 М	3,8

Из таблицы 4.26 видно, что повышение концентрации азотной кислоты приводит к возрастанию содержания кислорода в образце по сравнению с исходным образцом ГНП. Максимальное содержание кислорода в ГНП было достигнуто при обработке в 5 М растворе азотной кислоты. Данные энергодисперсионной спектроскопии показали содержание марганца только в исходном образце. Можно наблюдать отсутствие Mn после обработки, поскольку он восстанавливается до Mn^{2+} и удаляется в процессе промывки.

Таблица 4.26 – Сводная таблица данных ЭДС исследуемых образцов.

Образец	Элементный состав, ат.%			
	C	O	Mn	S
ГНП	86,1	13,5	0,05	0,32
ГНП-0,1М	84,4	14,9	-	0,6
ГНП-0,5М	82,7	16,4	-	0,9
ГНП-1М	82,3	16,8	-	0,9
ГНП-2М	83,8	15,3	-	0,9
ГНП-3М	80,0	18,6	-	1,5
ГНП-4М	79,6	19,2	-	1,2
ГНП-5М	78,1	20,3	-	1,6

На дифрактограммах образцов ГНП-1М, ГНП-2М, ГНП-3М (рисунок 4.48) можно наблюдать рефлексы 002 при $2\theta=26^\circ$, которые для большинства графитовых материалов являются наиболее интенсивными. В области меньших углов относительно рефлексов 002 можно увидеть плечо.

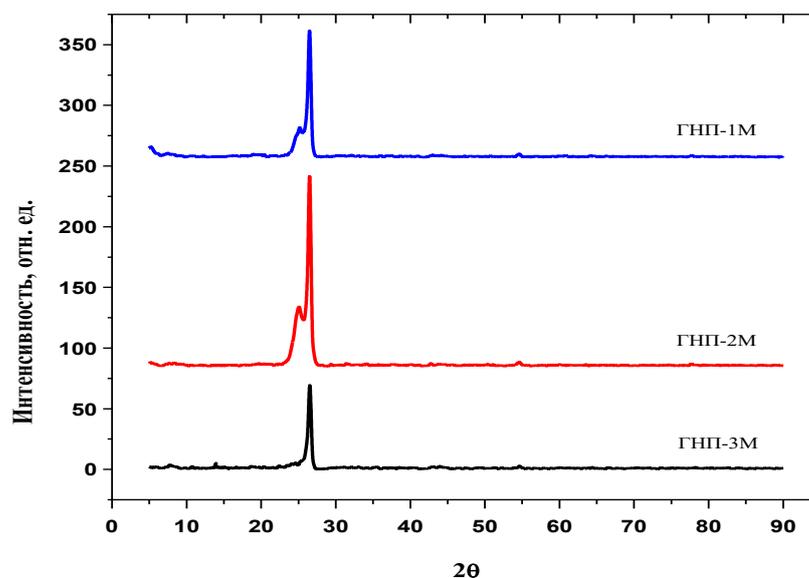


Рисунок 4.48 – Дифрактограммы исследуемых образцов

Обработка в растворах азотной кислоты приводила к эксфолиации слоев графита (таблица 4.27), поскольку можно наблюдать значительный рост размера кристаллитов по сравнению с исходным образцом ($L_c=317 \text{ \AA}$). По данным числа слоев n в кристаллите можно заключить, что при обработке HNO_3 число слоев снижается по сравнению с исходными ГНП, и этот факт свидетельствует о расщеплении пластинок на более тонкие фрагменты. Это подтверждается снимками РЭМ с высоким увеличением (рисунок 4.47е).

Таблица 4.27 – Сводная таблица данных рентгенофазового анализа исследуемых образцов.

Образец	d_{002} , нм	Полуширина 002- рефлекса, °	Размер кристаллитов L_c (Å)	Число слоев n в кристаллите в направлении оси c	Степень графитации, %
ГНП (исходный)	0,3375	0,257	317	95	75,4
ГНП-0,1М	0,3368	0,473	173	52	83,5
ГНП-0,5М	0,3370	0,624	131	40	81,4
ГНП-1М	0,3369	0,593	138	42	81,8
ГНП-2М	0,3366	0,420	194	59	89,9
ГНП-3М	0,3363	0,500	163	49	89,7
ГНП-4М	0,3364	0,601	136	41	88,6
ГНП-5М	0,3360	0,439	186	56	92,5

Для всех исследуемых образцов ГНП наблюдалось увеличение степени графитации, что несколько противоречит самим физическим основам метода. С точки зрения теоретических представлений, обработка в сильных окислителях должна приводить к снижению sp^2 -гибридизованных областей в материале и,

следовательно, к снижению степени графитации. Стоит предположить, что данный эффект связан с растворением или отслаиванием более дефектных поверхностных слоев нанопластинок при их обработке. Аналогичный эффект был обнаружен при КР-спектроскопии образцов и пояснения к нему также приведены ниже.

На ИК-спектрах исследуемых образцов можно наблюдать полосы, соответствующие колебаниям связей в функциональных группах (рисунок 4.49). Колебания связи C=O в кетонных и карбоновых кислотах – 1733 см^{-1} [283]. Валентные колебания связи O-H в гидроксильных группах при 1634 см^{-1} [288]. Валентные колебания C–O связи в карбоксильных группах при 1550 см^{-1} . При этом, полосы 1550 см^{-1} и 1733 см^{-1} присутствовали и оставались без изменений как в исходном, так и в обработанном образце. Также в спектре можно обнаружить полосы при 1089 см^{-1} и 1022 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям C–O связей в эпоксидных группах [289].

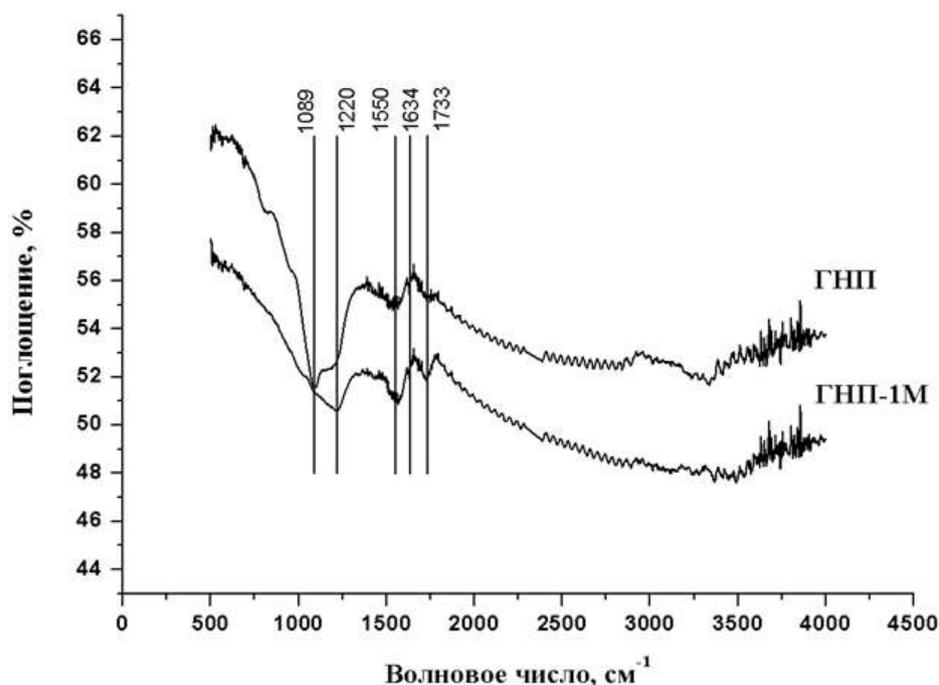


Рисунок 4.49 – ИК-спектры исследуемых образцов

Отношение интенсивностей пиков D и G по данным КР-спектроскопии может свидетельствовать об изменении дефектности материалов (рисунок 4.50). Данные обработки характерных спектров приведены в таблице 4.28.

Таблица 4.28 – Данные обработки КР-спектров некоторых образцов

Образец	Положение D-пики, см ⁻¹	Полуширина D-пики, см ⁻¹	Положение G-пики, см ⁻¹	Полуширина G-пики, см ⁻¹	Отношение интенсивностей пигов I(D)/I(G)
ГНП	1348	94	1576	74	0,93
ГНП-1М	1347	101	1568	25	0,39
ГНП-3М	1350	102	1572	46	0,6

В исходном образце пики D и G находились в районе 1348 см⁻¹ и 1576 см⁻¹. Обработка в растворах азотной кислоты приводила к сдвигу пика G в область более низких волновых чисел. Уширение полосы D пика наблюдалось для обработанных образцов по сравнению с исходным. Снижение концентрации раствора при обработке вызывает появление более узкого пика G с характерным плечом D', что хорошо согласовалось с результатами РФА, в соответствии с которыми снижается размеров кристаллитов. Плечо становилось более выраженным по мере снижения концентрации азотной кислоты. Стоит предположить, что обработка материала азотной кислотой приводила к сужению пика G-пики, как результат повышения дефектности материала. I(D)/I(G) снижалось с 0,93 (исходный образец) до 0,39 и 0,6 для образцов ГНП-1М и ГНП-3М, соответственно. Интересно, что наблюдалось снижение данного отношения, что нехарактерно для обработанных материалов. Исходя из теоретических предпосылок, данное отношение должно скорее расти, чем падать, но фактически мы наблюдаем падение. Это можно связать с травлением поверхностных слоев материала и закономерным повышением вклада графитовых доменов, остающихся в материале. Окисление поверхностных слоев материала растворами азотной кислоты фактически ведет к растворению дефектных поверхностных слоев, под которыми располагаются более упорядоченные графитовые сегменты. Поэтому вклад упорядоченных графитовых доменов получается выше и закономерно соотношение интенсивностей снижается. Это предположение также хорошо коррелирует со значениями степени графитации ГНП, определенной по

данным РФА, которая возрастает при повышении концентрации азотной кислоты.

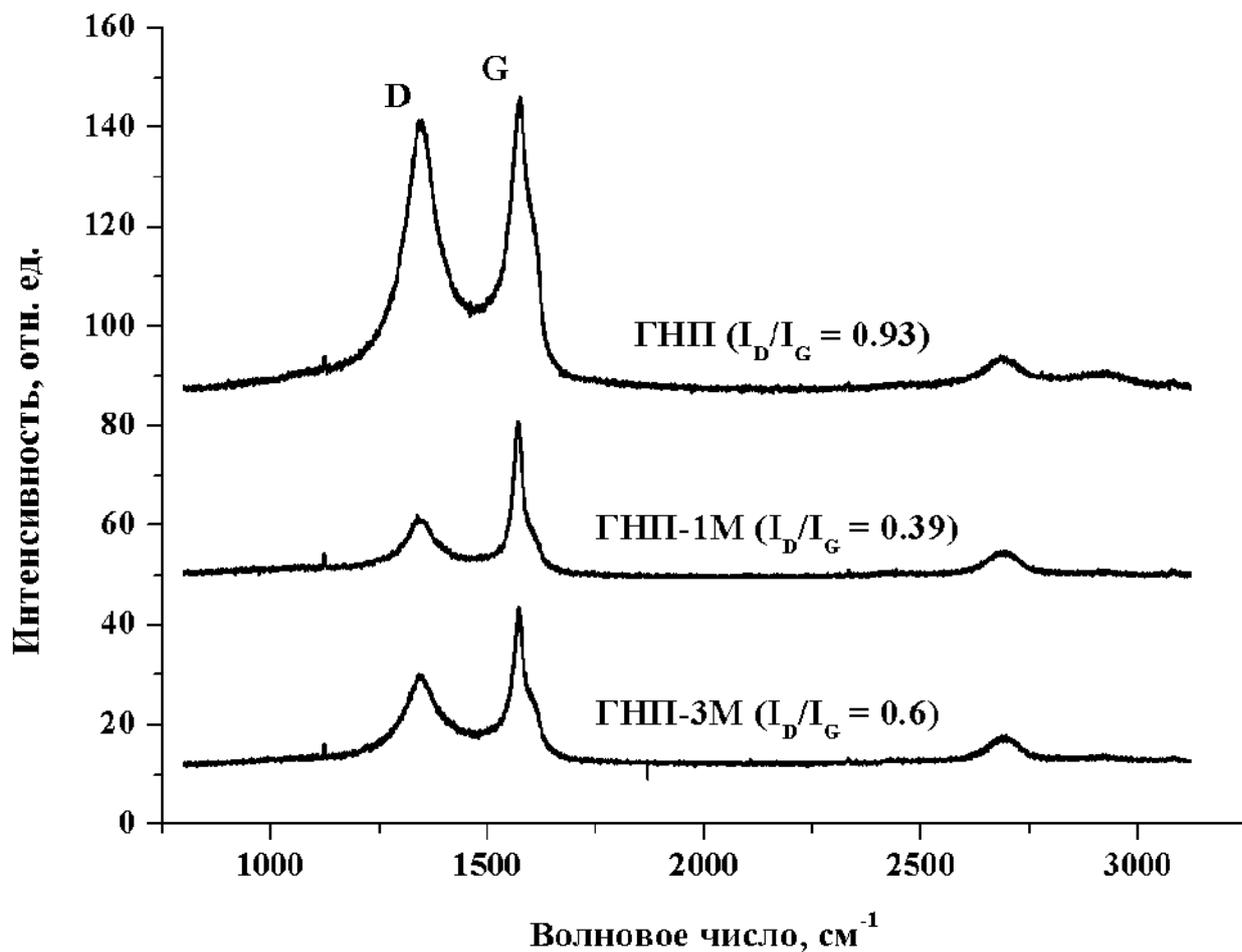


Рисунок 4.50 – КР-спектры исследуемых образцов

Исходные графитовые нанопластинки показали низкую удельную емкость и в следующем разделе приведены результаты влияния химической обработки, которая использовалась для повышения этой характеристики.

4.6.3 Электрохимические характеристики суперконденсаторов на базе обработанных графитовых нанопластинок

На рисунке 4.51 показаны типичные кривые вольтамперометрии, полученные для образцов нанопластинок.

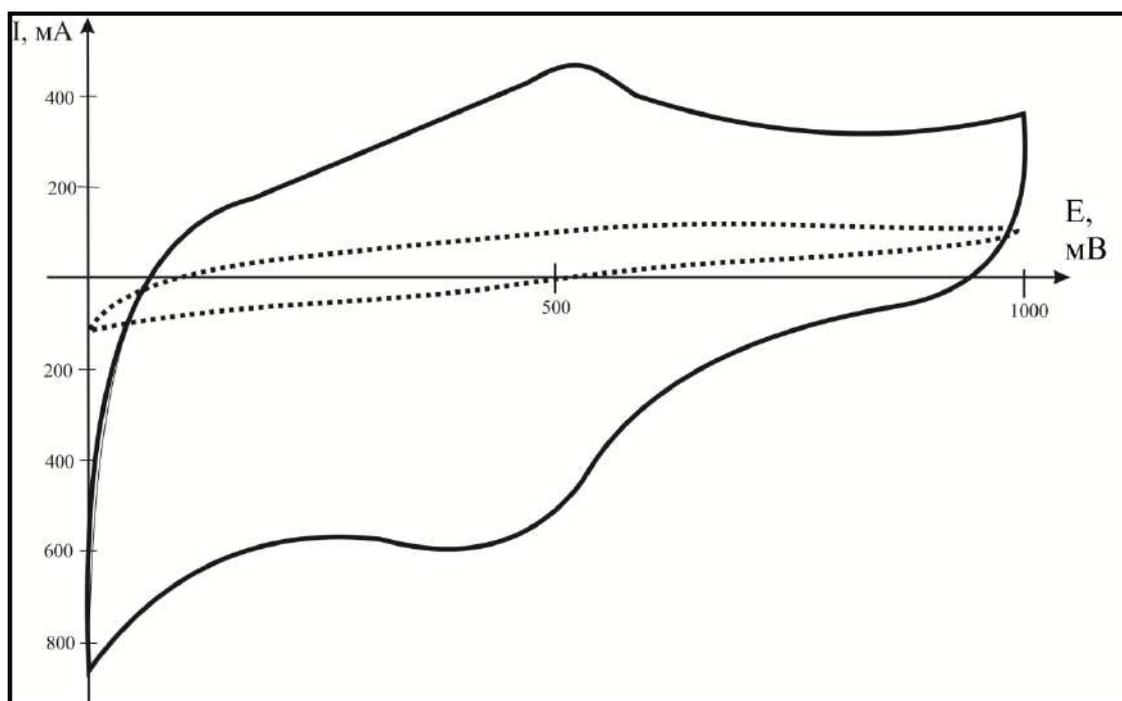


Рисунок 4.51 – Циклические вольтамперограммы образцов ГНП (пунктирная линия) и ГНП-1М (сплошная линия) (скорость развертки 10 мВ/с)

На рисунке 4.52 показаны кривые изменения удельной емкости ГНП в зависимости от концентраций HNO_3 . Емкость исходного образца была принята в качестве базовой за нулевую точку по оси абсцисс. Удельная емкость исходного образца ГНП была близка к величине, которая была получена для терморасширенного графита [290]. На ЦВА-кривой отчетливо виден пик при 500 мА, который соответствует окислению и восстановлению гидроксильных и карбоксильных групп $-\text{CHO} \leftrightarrow -\text{COH}$ [263].

Высокие скорости развертки (10 мВ/с) показали наилучшие результаты. Максимальные значения при 10 мВ/с были достигнуты для обработки 1 М раствором кислоты. Максимальное значение соответствовало емкости 58 Ф/г (при скорости развертки 10 мВ/с) (рисунок 4.52). Увеличение концентрации азотной кислоты приводило к снижению удельной емкости, что можно хорошо наблюдать при скоростях 2 и 5 мВ/с. Наиболее выражено падение было обнаружено в диапазоне 1–3 М HNO_3 . Более концентрированные растворы приводили к тому, что емкость менялась несколько медленнее. Можно отметить, что медленные поляризационные процессы вносят наибольший вклад при скорости 2 мВ/с,

поэтому емкость ГНП изменяется несколько по-разному. При этом при скорости развертки 2 мВ/с ГНП-3М показал максимальную емкость.

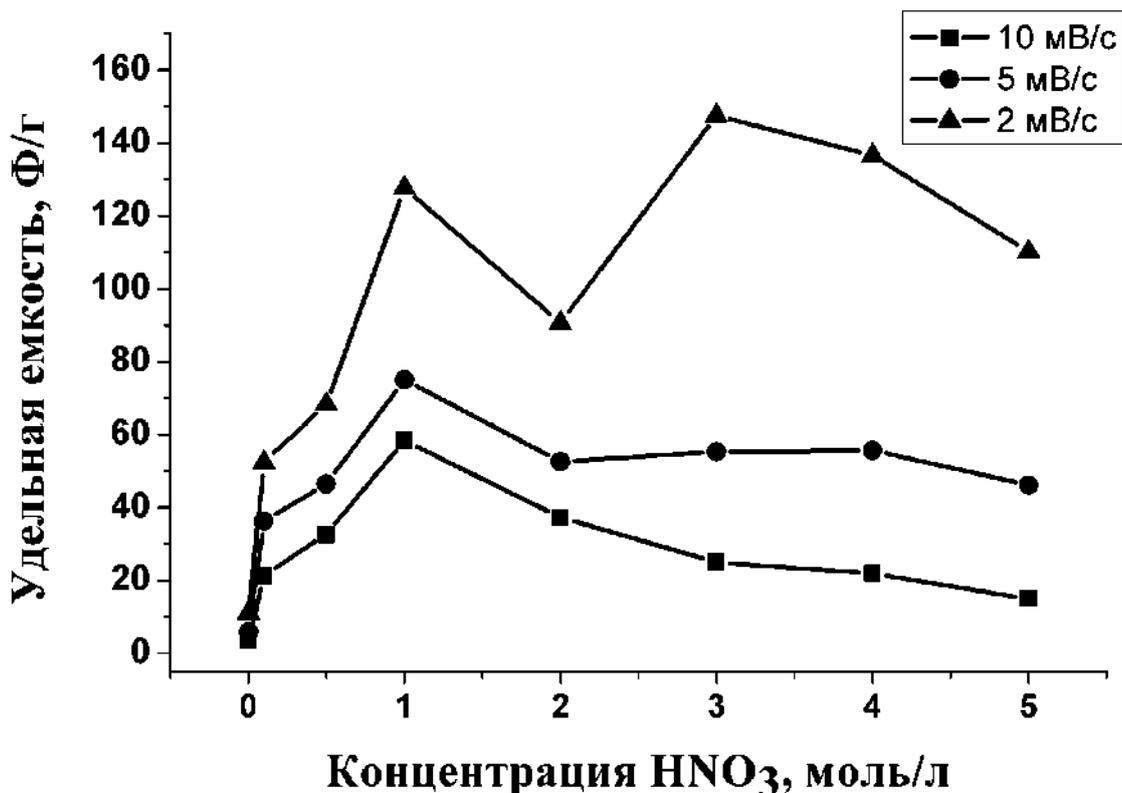


Рисунок 4.52 – Зависимость удельной емкости графитовых нанопластинок от концентрации азотной кислоты при различных скоростях развертки (2–10 мВ/с)

Учитывая, что исходный материал ГНП показал очень малую емкость (4 Ф/г при 2 мВ/с) воздействие азотной кислоты на образец позволило значительно повысить эти значения. Главной причиной низкой емкости ГНП остается недостаточно большое количество функциональных групп. Принимая во внимание достаточно высокую степень графитации материала и закономерно высокую проводимость, и образование двойного электрического слоя является очень слабым. Обработка в растворах азотной кислоты может рассматриваться, как один из самых простых методов, способных повысить содержание поверхностных функциональных групп.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что химическая обработка графитовых нанопластин приводит к некоторым изменениям в соотношении С:О.

При этом меняется дефектность за счет травления верхних слоев пластинок. Данный эффект хорошо согласовывался с данными степени графитации (по данным РФА). В процессе обработки снижается размер кристаллитов L_c по сравнению с исходным образцом. Максимальная удельная емкость ГНП была достигнута при обработке в 1 М HNO_3 .

4.7 Исследование синтеза терморасширенного графита из интеркалированного графита методом программируемого нагрева

В данном разделе метод программируемого нагрева использовался для получения терморасширенного графита из коммерческого интеркалированного графита EG-350-50. Проводилось исследование влияния конечной температуры, до которой производится нагрев (400–700°C), на характеристики полученных графитов (маркировка образцов ТРГ1-400 – ТРГ1-700, где конечные температуры нагрева 400–700°C; нагрев производился со скоростью 20°C/мин). Для сравнения были проведены эксперименты по получению ТРГ методом термоудара, который наиболее часто используется для синтеза подобного рода материалов (маркировка образцов ТРГ2-400 и ТРГ2-1000, где 400°C и 1000°C – это температура при которой производилась обработка ИГ) [291,292]. Внешний вид хлопьев полученного ТРГ показан на рисунке 4.53.



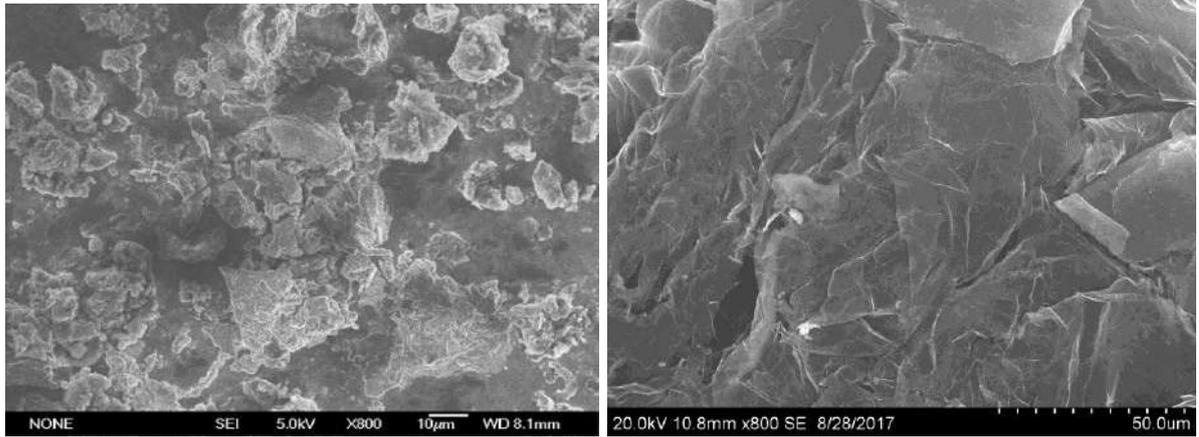
Рисунок 4.53 – Внешний вид ТРГ1-400 (а) и ТРГ2-400 (б)

РЭМ-микрофотографии (рисунок 4.54) показывают, что ИГ существенно расширялся при нагревании с образованием пористых структур, состоящих из сильно искривленных графитовых пакетов (рисунок 4.54б-г). ТРГ, полученный с

использованием термоудара при 400°C, визуально показывает невысокую пористость, в то время как образец ТРГ2-1000 похож на классическую структуру терморасширенного графита [276,293].

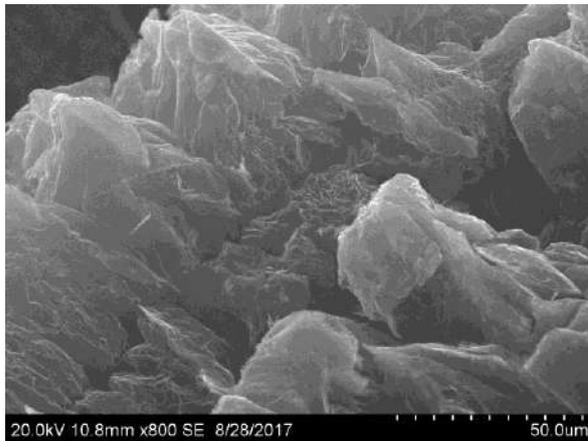
Интеркалированный графит, используемый как курсор для получения ТРГ, содержал следующие элементы (таблица 4.29): С (87,3 ат.%), О (11,0 ат.%), Al (0,06 ат.%), Si (0,18 ат.%), S (1,14 ат.%), Cr (0,05 ат.%), Fe (0,07 ат.%) и Cu (0,12 ат.%). Присутствие серы, кислорода и хрома, главным образом, можно отнести к наличию интеркалированных соединений графита (ИСГ), содержание которых снижалось при термической обработке интеркалированного графита. Принимая во внимание, что образцы расширялись достаточно сильно, содержание остаточных элементов в образце ТРГ1-400, которые можно отнести к ИСГ составило S – 0,29 ат.% и О – 4,32 ат.%. Наличие кремния, железа и меди можно отнести к следовым включениям, которые содержались в графите, используемом для синтеза ИГ. Содержание серы в составе ИГ хорошо коррелирует с данными для ТРГ, полученного из бисульфата графита, опубликованными в [294].

Поскольку ТРГ является пористым материалом, то для него насыпная плотность имеет большое значение для практического применения. Значения насыпной плотности приведены в таблице 4.30. Насыпная плотность образцов ТРГ варьировалась в диапазоне 0,017–0,058 г/см³. Закономерно, что повышение температуры синтеза приводило к снижению насыпной плотности и наибольшее значение насыпной плотности 0,058 г/см³ было достигнуто образцом ТРГ1-400. Также можно отметить, что при превышении температуры 500°C насыпная плотность оставалась практически неизменной (0,017–0,018 г/см³) с ростом температуры. При этом температуры выше 650–700°C не использовались для программируемого нагрева, поскольку при их превышении происходило сильное окисление образца.

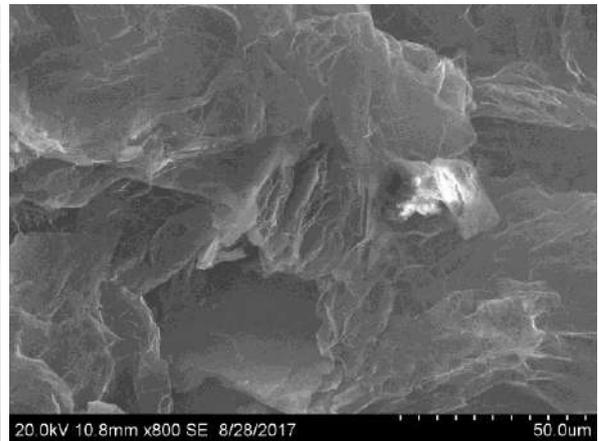


а)

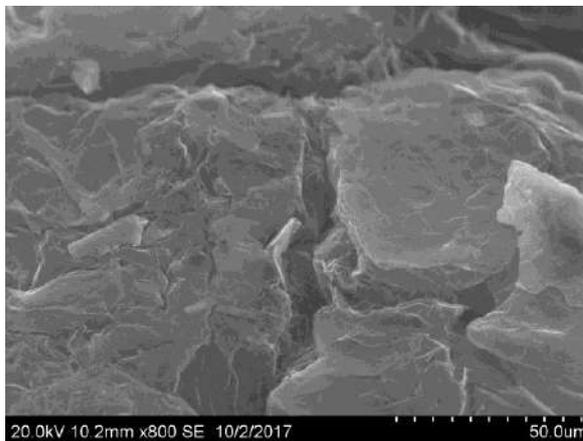
б)



в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.54 – РЭМ-снимки образцов: ТРГ1-400 (а), ТРГ1-500 (б), ТРГ1-600 (в), ТРГ1-700(г), ТРГ2-400(д), ТРГ2-1000(е)

Метод термоудара показал практически одинаковое значение плотности ТРГ (ТРГ2-400 – 0,016 г/см³, ТРГ2-1000 – 0,019 г/см³), что ниже по сравнению с

ТРГ1-400 (0,058 г/см³) благодаря большим давлениям, которые воздействуют на графеновые слои в результате нагрева образца с относительно высокими скоростями ~400°С/с и 1000°С/с, соответственно.

Таблица 4.29 – Элементный состав образцов ТРГ по данным ЭДС

Элемент	Содержание элемента, ат.%						
	ИГ	ТРГ1-400	ТРГ1-500	ТРГ1-600	ТРГ1-700	ТРГ2-400	ТРГ2-1000
C	87,32	95,14	96,47	95,69	97,37	93,28	97,46
O	11,05	4,32	3,05	3,75	2,17	6,20	2,14
Al	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,09
Si	0,18	0,13	0,20	0,22	0,11	0,08	0,17
S	1,14	0,29	0,28	0,23	0,14	0,37	0,05
Cr	0,05	0,00	0,00	0,00	0,07	0,04	0,08
Fe	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,12	0,12	0,00	0,12	0,14	0,00	0,01

Данные сравнения выхода ТРГ и текстурных характеристик приведены в таблице 4.30. Выход является также одной из основных характеристик процесса получения ТРГ, однако данные по значениям выхода ТРГ из различных интеркалированных графитов практически полностью отсутствуют. Выход ТРГ варьируется в диапазоне 77,8–89,2 %, и он также снижается в ростом температуры. Наибольший выход достигается при 400°С, в то время как насыпная плотность для этой температуры относительно высока (0,058 г/см³). С повышением температуры выход падает до 78–79% и насыпная плотность достигает уровня 0,018 г/см³. Выход образцов, полученных термоударом,

несколько ниже по сравнению с программируемым нагревом, что связано с более высоким градиентом температур, воздействующим на образец, приводящим к более полному удалению ИСГ из образца. Однако полного удаления S и других элементов при данных температурах не происходит.

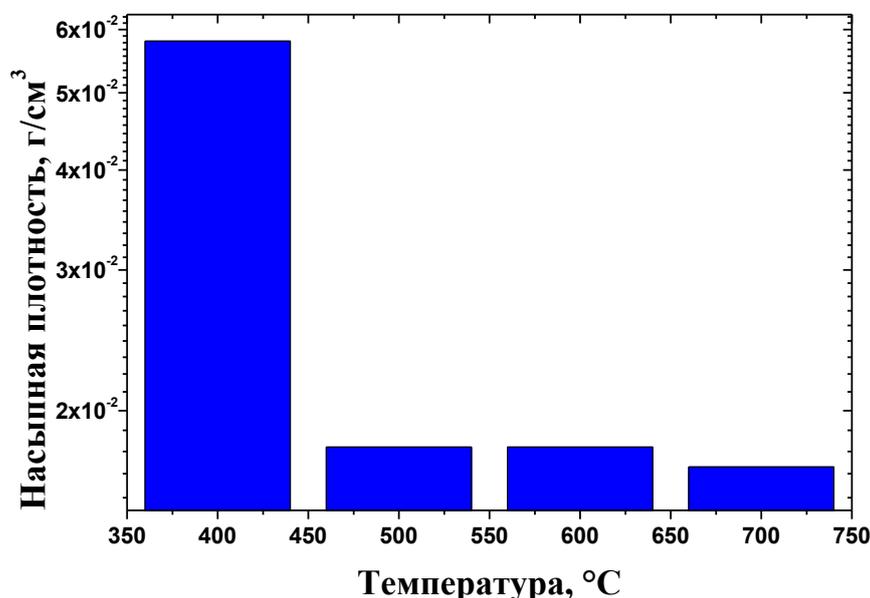


Рисунок 4.55 – Зависимость насыпной плотности ТРГ, полученного методом программируемого нагрева

Удельная поверхность ТРГ в зависимости от температуры получения имела достаточно сложный характер и наибольшее значение достигалось для ТРГ1-400 (699 м²/г). С ростом температуры удельная площадь поверхности снижалась, что в некоторой степени было связано со снижением доли мезопор в материале. В образце ТРГ1-400 доля удельной поверхности мезопор была выше по сравнению с микропорами, но с повышением температуры удельная поверхность падает практически в 2–2,5 раза. Если брать вклад микропор в суммарную удельную поверхность, то он составлял для образцов ТРГ1-400, ТРГ1-500, ТРГ1-600, ТРГ1-700: 37,3 %, 26,0 %, 33,1 % и 41,5 %, соответственно. В диапазоне температур 400–600°C доля мезопор снижается и несколько возрастает при 700°C, что можно связать с некоторым частичным окислением образца. Средний диаметр пор варьируется в диапазоне 4–5 нм для всех образцов. Если сравнивать программируемый нагрев с термическим ударом, то при температуре 400°C

удельная поверхность образца ТРГ2-400 ниже в несколько раз по сравнению с ТРГ1-400. В то же время удельная поверхность ТРГ, полученного при 1000°С несколько приближается к значениям ТРГ1-400. В общем виде можно заключить, что использование программируемого нагрева позволяет использовать температуру меньше по сравнению с термоударом.

Таблица 4.30 – Выход, насыпная плотность, текстурные характеристики образцов, полученных методом программируемого нагрева и термоудара

Образец	Выход, %	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Удельная поверхность микропор, м ² /г	Удельная поверхность мезопор, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм
ТРГ1-400	89,2	0,058	699	261	438	0,945	5,4
ТРГ1-500	79,0	0,018	626	163	463	0,736	4,7
ТРГ1-600	78,7	0,018	257	85	172	0,325	5,0
ТРГ1-700	77,8	0,017	229	95	134	0,231	4,0
ТРГ2-400	77,4	0,016	184	90	94	0,198	4,3
ТРГ2-1000	76,9	0,019	639	204	435	0,761	4,8

Типичные дифрактограммы интеркалированного графита и ТРГ показаны на рисунке 4.56. Спектры представлены широким пиком в районе $2\theta=26^\circ$, который состоит из двух сросшихся пиков $2\theta=26,5^\circ$, относящийся к фазе графита ($d_{002}=3,368 \text{ \AA}$) и $2\theta=26,0^\circ$, который можно отнести к межплоскостному расстоянию к бисульфату графита. В соответствии с данными ЭДС и РФА можно предположить, что промышленный интеркалированный графит – это бисульфат графита, полученный с использованием $K_2Cr_2O_7$ в качестве окислителя [295]. Дифрактограмма ТРГ представлена только одним пиком $2\theta=26,5^\circ$ (рисунок 4.56б).

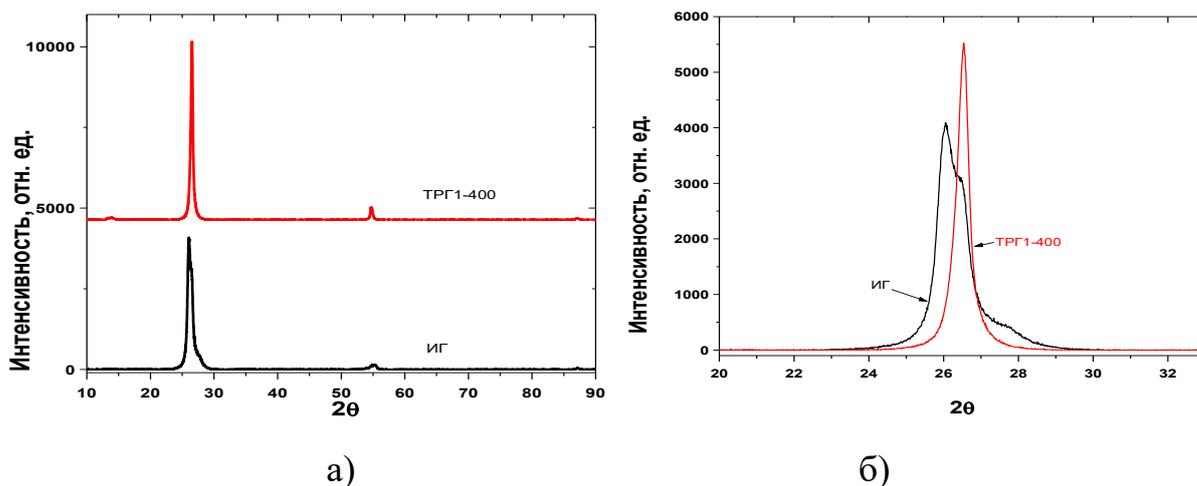


Рисунок 4.56 – Дифрактограммы образцов ИГ и ТРГ1-400

Существует связь между числом атомов в кристаллите вдоль c кристаллографической оси, размером кристаллитов L_c и удельной площадью поверхности (рисунок 4.57). Он показывает, что удельная поверхность снижается с ростом размера кристаллитов, и значение L_c 29 нм соответствует максимальной удельной площади поверхности ($678 \text{ м}^2/\text{г}$).

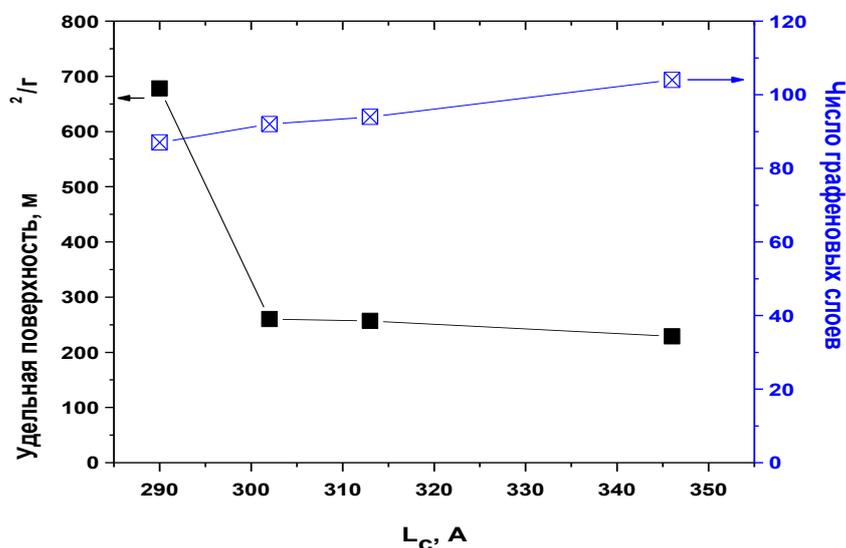


Рисунок 4.57 – Связь между удельной поверхностью, числом слоев в кристаллите по оси c и L_c

Типичные ИК-спектры образцов представлены на рисунке 4.58. В спектре ИГ и ТРГ присутствуют О–Н колебания (3500 см^{-1}), С=С валентные колебания

(1642 см^{-1}), С-О валентные колебания (1750 см^{-1}) [294,296]. В спектр ИГ присутствуют полосы, соответствующая С=S колебаниям, интенсивность которой снижается после термического расширения (1050 см^{-1}) [297].

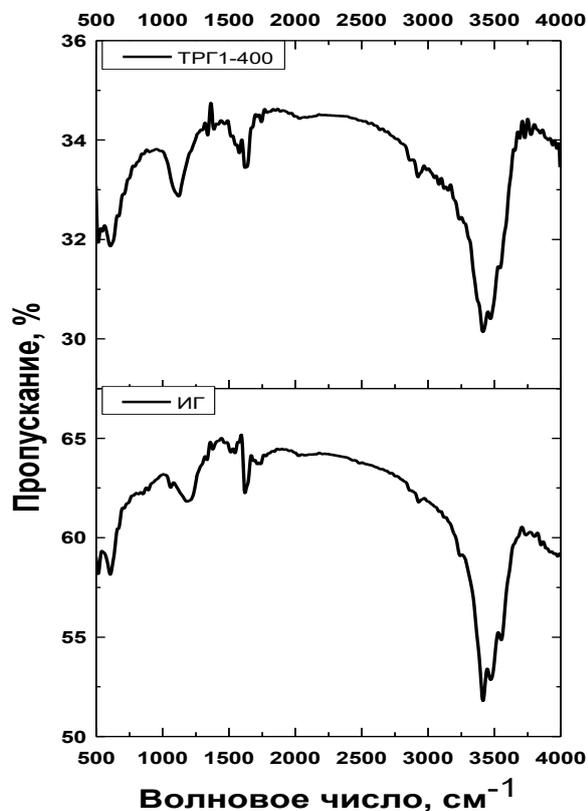


Рисунок 4.58 – ИК-спектры образцов ИГ и TRG1-400

КР-спектры образцов, полученных программируемым нагревом и термоударом, показаны на рисунке 4.59.

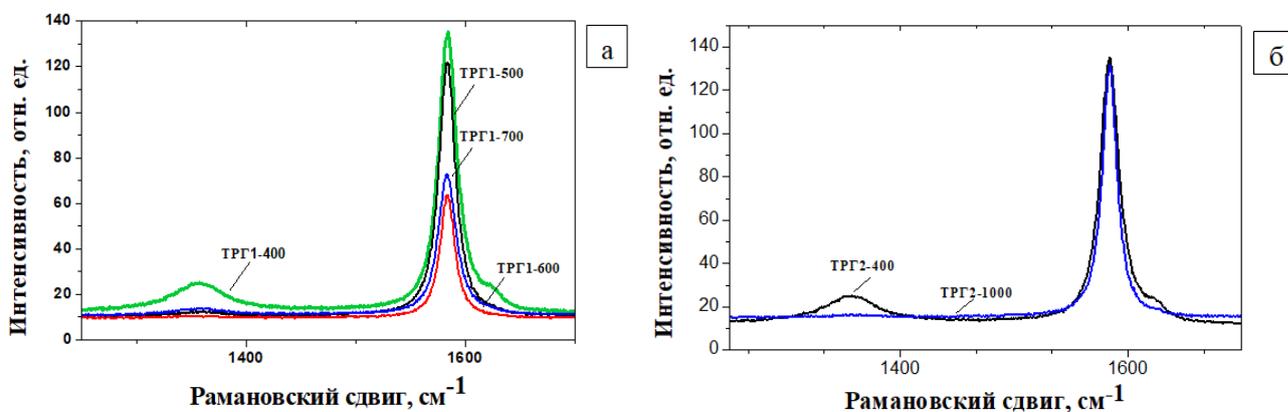


Рисунок 4.59 – КР-спектры образцов, полученных методом программируемого нагрева (а) и термоудара (б)

Результаты обработки данных КР-спектроскопии представлены в таблице 4.31.

Таблица 4.31 – Данные КР-спектроскопии

Образец	Положение пика D, см ⁻¹	Полуширина пика D, см ⁻¹	Положение пика G, см ⁻¹	Полуширина пика G, см ⁻¹	I(D)/I(G)
ТРГ1-400	1357	53	1584	20	0,1
ТРГ1-500	1359	19	1584	17	0,0104
ТРГ1-600	1355	36	1584	16	0,0125
ТРГ1-700	1357	33	1584	18	0,038
ТРГ2-400	1357	22	1584	17	0,014
ТРГ2-1000	1357	22	1584	15	0,007

Чтобы установить характер химических изменений на поверхности материала после термического расширения использовали РФЭС. В качестве модельных образцов использовали ИГ и ТРГ2-400. Были обнаружены пики фотоэлектронов, соответствующих Si, S, C и O. Относительные атомные концентрации соответствующих элементов, определенных посредством РФЭС, приведены в таблице 4.32.

Таблица 4.32 – Атомные концентрации элементов в приповерхностном слое образца

Образец	[C–O]/[C]	[C=O]/[C]	[O–C=O]/[C]	[S]/[C]	[O]/[C]	[Si]/[C] [*]
ИГ	0,073	0,034	0,018	0,022	0,13	0,010
ТРГ2-400	0,035	0,017	0,011	0,024	0,10	0,006

* Включения.

В таблице 4.33 показаны данные энергий связи пиков C1s, S2p_{3/2}, O1s и Si2p.

Таблица 4.33 – Энергии связей пиков C1s, S2p_{3/2}, O1s, и Si2p спектра образцов ИГ и ТРГ2-400

Образец	C1s				S2p _{3/2}	O1s				Si2p
	C=C	C-O	C=O	O-C=O	(SO ₄) ²⁻	C-O (SO ₄) ²⁻	O=C	ОН	H ₂ O	SiO ₂
ИГ	284,5 (89%)	286,4 (6%)	287,4 (3%)	288,6 (2%)	168,6	531,7	533,0	534,3	535,4	103,2
ТРГ2-400	284,5 (94%)	286,4 (3%)	287,4 (2%)	288,6 (1%)	168,7	531,7	532,9	534,2	–	103,4

На рисунке 4.60 показаны C1s спектры, которые можно описать четырьмя пиками с энергиями связи 284,5, 286,4, 287,4 и 288,6 эВ. В соответствии с литературными данными, пики 286,4, 287,4 и 288,6 эВ могут быть отнесены к углероду, образующему связи с кислородом C-O, C=O и O-C=O, соответственно [77,219].

Также, O1s спектры ИГ и ТРГ2-400 показаны на рисунке 4.60. Пик 531,7 эВ наблюдали в O1s спектрах, который может быть отнесен к кислороду в составе SO_x групп и кислороду, связанному одинарной связью с углеродом (C-O). Пик при 533,0 эВ может быть отнесен к кислороду, который связан с углеродом двойной связью (C=O). Два пика с более высокими энергиями можно отнести к ОН-группам (534,2 эВ) и воде (535,4 эВ).

S2p РФЭ спектр показан на рисунке 4.61. Как известно, 2p уровень расщепляется на два подуровня S2p_{3/2} и S2p_{1/2} в результате спин-орбитального взаимодействия, и спин-орбитальное расщепление составляет 1,18 эВ. Существует одно состояние серы (дуплет S2p_{3/2}–S2p_{1/2}) в S2p спектре образцов с энергиями связи S2p_{3/2} около 168,7 эВ. В соответствии с литературными данными, данная энергия характерна для серы в составе сульфатных или сульфитных групп, для которых энергия связи S2p находится в диапазоне 168–170 эВ.

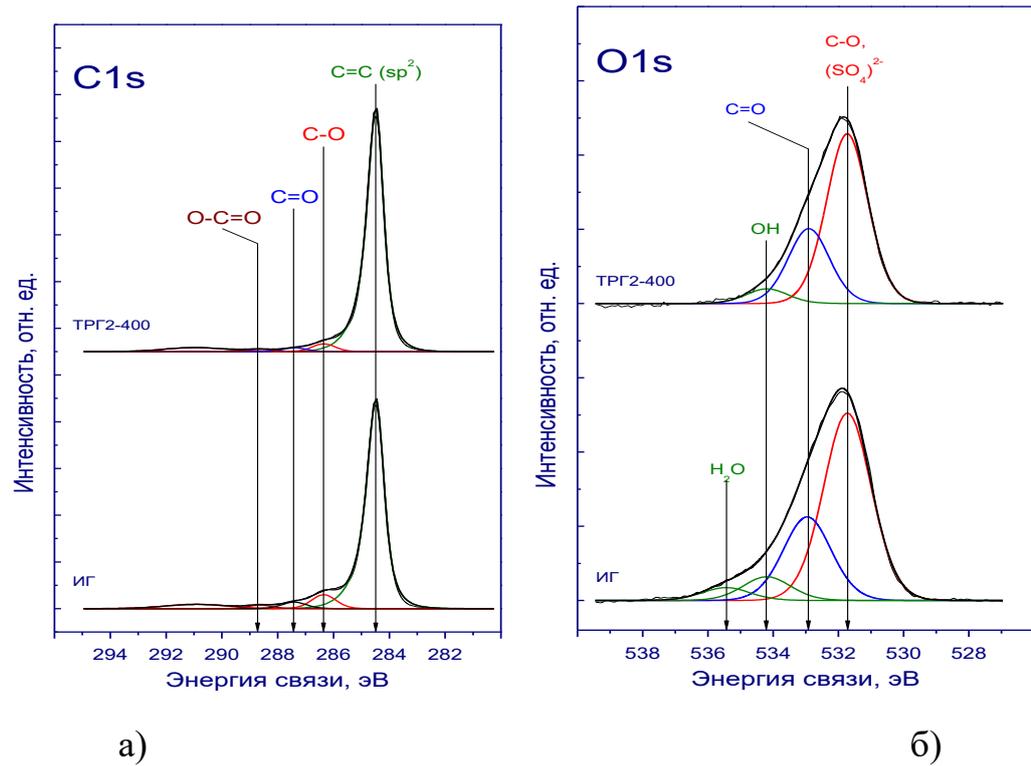


Рисунок 4.60 – C1s (а) и O1s (б) спектры образцов ИГ и ТРГ2-400

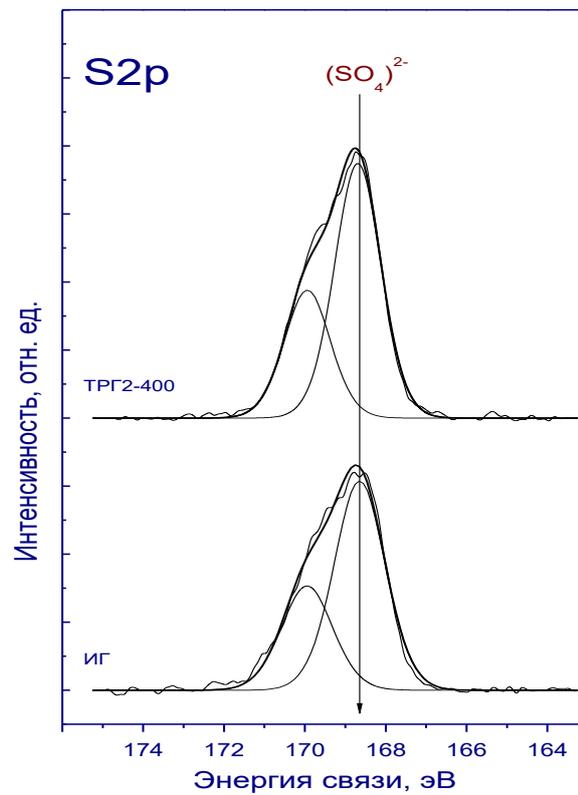


Рисунок 4.61 – S2p спектр образцов ИГ и ТРГ2-400

Для оценки окислительной стабильности были проведены исследования образцов ТРГ методом ДСК (таблица 4.34).

Таблица 4.34 – Данные ДСК пика окисления терморасширенных графитов

Образец	Начало пика $t_{\text{onset}}, ^\circ\text{C}$	Максимум пика $t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Конец пика, $t_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	Тепловыделение, Дж/г
ТРГ1-400	652	740	800	9582
ТРГ1-500	675	764	812	12207
ТРГ1-600	639	748	829	12975
ТРГ1-700	637	753	828	12789
ТРГ2-400	642	773	841	11967
ТРГ2-1000	641	733	803	13773

Можно увидеть, что существует связь между параметрами окисления ТРГ и температурами синтеза образцов, полученных программируемым нагревом. ДСК кривые ТРГ1-400–ТРГ1-700 образцов показаны на рисунке 4.62. Например, образец ТРГ1-500 показал самую высокую температуру начала окисления и наибольшую температуру максимума ДСК-пика. Увеличение температуры синтеза делает пик ДСК более широким по сравнению с узкими пиками для ТРГ1-400 и ТРГ1-500 образцов. ТРГ1-400 образец показал минимальное значение теплоты, выделяющейся при окислении образца, 9582 Дж/г. Таким образом, образцы, полученные методом программируемого нагрева, являются более стабильными термически по сравнению с ТРГ, полученным с помощью термоудара, если оценивать температуру начала окисления.

В соответствии с представленными данными, стоит отметить, что программируемый нагрев является альтернативным методом получения пористого терморасширенного графита по сравнению с термоударом. При этом удельная площадь поверхности получаемого материала является сравнительно высокой. Сравнение с данной характеристикой с литературными данными приведено в таблице 4.35.

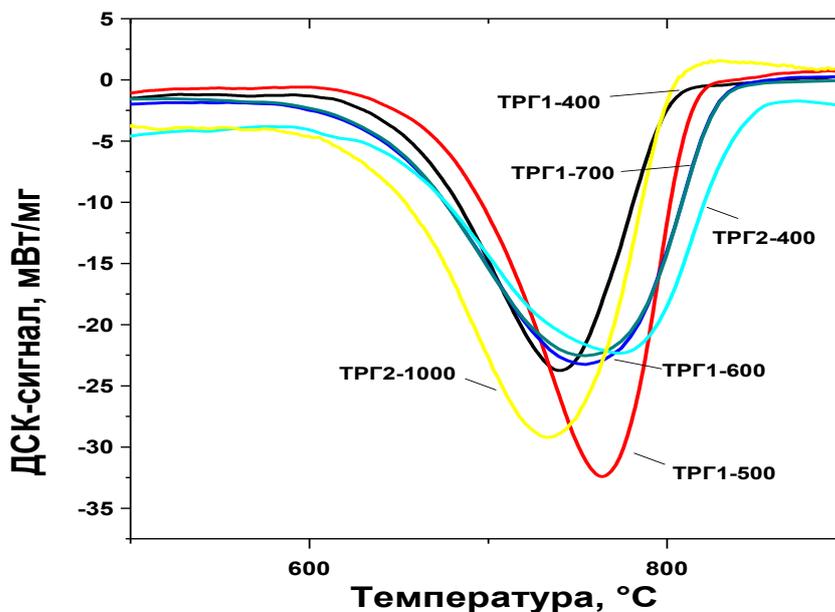


Рисунок 4.62 – ДСК-кривые исследуемых образцов

В среднем удельная площадь поверхности ТРГ, полученного с помощью программируемого нагрева, выше на 100–200 м²/г по сравнению с графитом, полученным с помощью термоудара, включая материалы со сравнительно высокой пористостью, полученные из оксида графита или оксида графена. Получение столь высоких значений пористости материала можно связать со сравнительно низкой скоростью нагрева, которая вызывает более плавное расширение в порах графита. Поскольку термоудар позволяет достигать на порядок больших скоростей нагрева, то существует эффект резкого покидания газовой фазы через дефектные области материала, который оставляет часть графита неполностью расширенным. В то время как программируемый нагрев дает возможность образцу расширяться более полно. Температура нагрева, которая была выбрана в экспериментах по программируемому нагреву, является по своей сути временем пребывания, увеличивая или сокращая которое можно получать материалы различной пористости.

Таблица 4.35 – Удельная площадь поверхности ТРГ и родственных материалов в зависимости от типа прекурсора, метода синтеза и температуры

Материал	Прекурсор	Удельная площадь поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Методика синтеза	Температура синтеза, °С	Ссылка
ТРГ	Интеркалированный графит	678	Программируемый нагрев (20°С/мин)	400	Данная работа
ТРГ (Exfoliated graphite)	Оксид графита (модиф. метод Хаммерса)	400	Термоудар (1570°С/мин)	500–900	[91]
	Бисульфат графита	77	Термоудар	1300	[271]
	Оксид графена (метод Хаммерса)	466	Эксфолиация в водной среде	-	[122]
	Расширяющийся графит (интеркалированный серной кислотой)	45	Термоудар	900	[298]
	Расширяющийся графит (H ₂ SO ₄ –ИСГ)	10–40	Термоудар	400–1000	[299]
	Расширяющийся графит	22.4	Термоудар	600	[300]
ТРГ (Sulfur-free exfoliated graphite)	ИСГ	245	Термоудар	950	[301]
ТРГ (Re-exfoliated EG)	Терморасширенный графит (Exfoliated graphite)	33,5	Термоудар	800	[302]

Заключение к главе 4

Исходя из результатов, представленных в главе 4 можно сделать следующие выводы:

1. Применение модифицированного метода Хаммерса позволяет существенно повысить количество функциональных групп в оксидах графита, что связано с возможностью введения льда в реакционную смесь. В то же время, предварительная выдержка графита в системе $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ не приводит к значительному росту степени окисленности материала. При этом важным параметром является соотношение взятых реагентов по отношению к количеству исходного графита, снижение количества которых по отношению к графиту сильнее выражается на содержании лактонных групп. В то же время повышение количества последних может быть достигнуто заменой льда на пероксид водорода, вводимый в систему в твердом (замороженном) виде.

2. Анализ динамики синтеза оксида графита, синтезированного по модифицированному методу Хаммерса, показывает, что наиболее интенсивное образование функциональных групп имеет место на этапах добавления воды и пероксида водорода. При этом, данные РФЭС показывают наиболее интенсивный рост количества C–O и C=O групп на стадии введения пероксида водорода в реакционную смесь, в то время, как наиболее интенсивное образование карбоксильных групп наблюдается на стадии введения воды. Было показано, что на начальной стадии синтеза, до введения перманганата калия в систему, оксид графита не образуется и его образование начинается только с добавлением последнего в реакцию.

3. Методом направленного планирования эксперимента были установлены регрессионные уравнения, связывающие основные параметры получения восстановленного оксида графита и его выход, а также насыпную плотность. Было установлено, что параметры синтеза, обеспечивающие наиболее оптимальное получение восстановленного оксида графита методом программируемого нагрева, являются следующими: скорость нагрева 10–

15°C/мин, температура нагрева 250–300°C, продолжительность выдержки 5–30 мин.

4. Было установлено, что наибольшей удельной поверхностью обладают восстановленные оксиды графита, полученные из оксидов графита с большим отношением С:О.

5. Данные адсорбции метиленового синего показали, что оксид графита и восстановленный оксид графита обладают практически близкой степенью извлечения, что связано с преимущественным вкладом карбоксильных групп в составе материалов.

6. Установлено, что ультразвуковое диспергирование восстановленного оксида графита в органических растворителях различной полярности приводит к образованию графитовых нанопластинок со сниженной пористостью.

7. Было определено, что обработка графитовых нанопластинок в 1–5М растворах азотной кислоты приводит к существенному повышению удельной емкости материалов в суперконденсаторах. Наиболее оптимальной концентрацией является 1М HNO₃, при которой достигается 58 Ф/г (при 10 мВ/с).

8. Было показано, что низкотемпературный нагрев интеркалированного графита (20°C/мин) до 400°C позволяет получить пористый терморасширенный графит с текстурными характеристиками выше по сравнению с термоударом. Данный метод отличается большей гибкостью и возможностью управлять текстурными характеристиками материалов, их насыпной плотностью и отношением С:О.

Глава 5. Синтез и модификация углеродных наноматериалов для создания газовых сенсоров

Углеродные наноматериалы являются перспективными для применения в газовых сенсорах благодаря высоким текстурным характеристикам и специфической химии поверхности, обеспечивающей способность сорбировать вредные газы из воздуха. Традиционные хеморезистивные газовые сенсоры используют полупроводниковые материалы в качестве основного активного элемента. При контакте с газом происходит адсорбция газа, и сопротивление материала меняется пропорционально изменению его концентрации в воздухе. Существующие полупроводниковые материалы работают при температурах выше 250–300°C, что существенно повышает их энергопотребление и препятствует их встраиванию в мобильные устройства. Углеродные наноматериалы способны обеспечивать стабильную работу сенсора уже при комнатной температуре и способны детектировать значительно более низкие концентрации вредных газов в воздухе по сравнению с полупроводниковыми. Однако, для получения заданных характеристик сенсоров, таких как отклик, селективность, время отклика и т.п., требуется установить оптимальные параметры синтеза, определить закономерности изменения основных физико-химических свойств материалов, которые взаимосвязаны со способностью материала сорбировать молекулы газов из окружающей среды.

Одним из модельных газов, определение которого очень важно в области защиты окружающей среды и промышленной безопасности, является аммиак. В данной главе будут рассмотрены вопросы исследования физико-химических характеристик, оптимальных условий синтеза и способов модификации углеродных наноматериалов различной природы, используемых для создания газовых сенсоров.

5.1 Исследование осаждения многостенных углеродных нанотрубок на Si/SiO₂ подложку

В настоящее время наиболее распространенным методом получения МУНТ является CVD-процесс. В то же время для создания газовых сенсоров необходимо реализовать три основных стадии (рисунок 5.1): синтез каталитических наночастиц, рост МУНТ на полученных наночастицах и далее после выгрузки необходимо создание суспензии и ее нанесение на диэлектрическую подложку. В данной работе был предложен альтернативный подход, основанный на том, что использовали синтез катализатора PECVD методом и последующий рост МУНТ CVD-методом непосредственно на диэлектрической Si/SiO₂ подложке, что позволило исключить отдельную стадию нанесения.

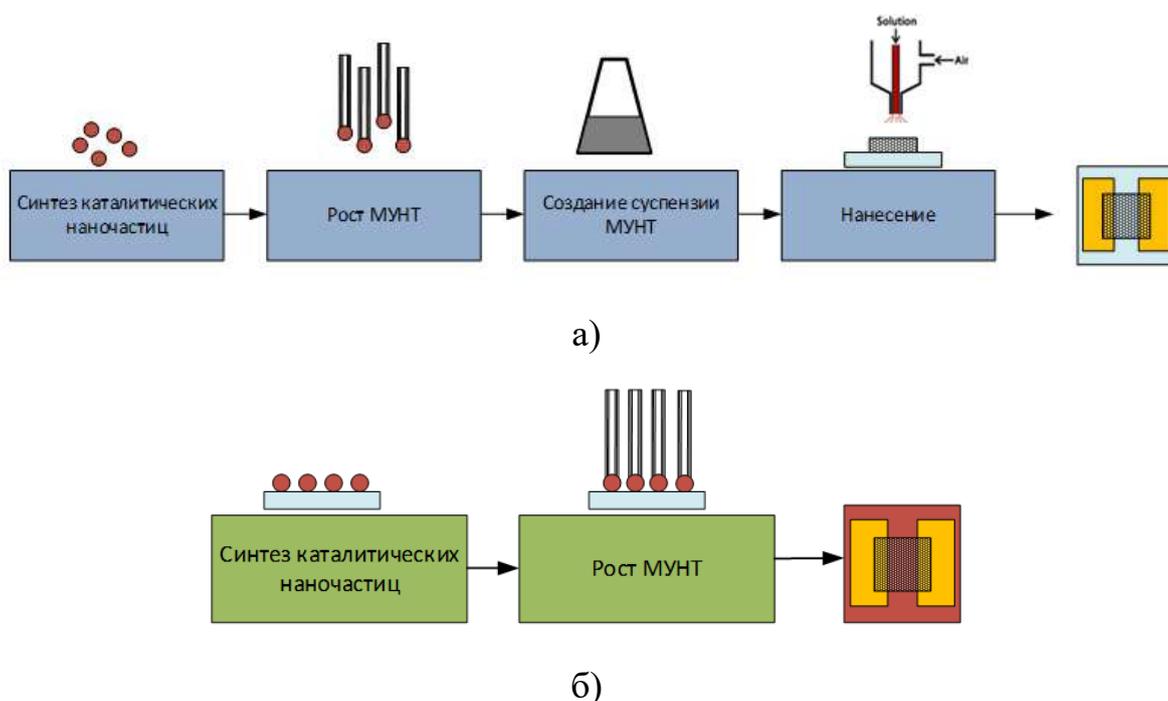


Рисунок 5.1 – Схемы создания активных материалов для газовых сенсоров: а – традиционная схема; б – схема с синтезом катализатора и выращиванием МУНТ на подложке

5.1.1. Характеризация углеродных наноструктур для газовых сенсоров

РЭМ- и ПЭМ-микротографии каталитических частиц показаны на рисунке 5.2.

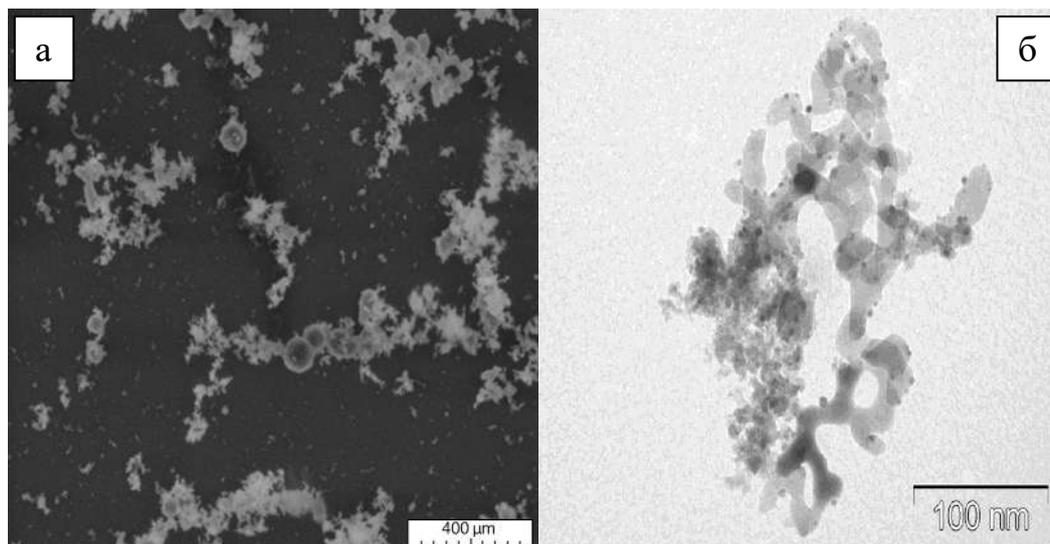


Рисунок 5.2 – РЭМ- (а) и ПЭМ-снимки (б) каталитических наночастиц, полученных в микроволновой плазме (прекурсор $\text{Fe}(\text{CO})_5$)

Катализатор на подложке осаждали в виде наночастиц с размерами 5–25 нм, которые легко образовывали агломераты. Стоит отметить, что определение фазового состава наночастиц представляло некоторую сложность, поскольку их малое количество не позволяло провести РФА и КР-спектроскопию. Поэтому фазовый состав был определен по данным дифракции электронов при съемке ПЭМ (рисунок 5.3).

На рисунке 5.4 показаны РЭМ- и ПЭМ-микрофотографии МУНТ, полученных при 600°C в течение 10 мин. Образец был представлен преимущественно длинными МУНТ (2–5 мкм), в которых графеновые слои были параллельны оси нанотрубки. Также в образце были обнаружены бамбукоподобные нановолокна. Диаметр МУНТ составил 10–30 нм и это указывает на то, что рост МУНТ производился преимущественно на наночастицах железа малого размера (5–25 нм). Бамбукоподобные структуры формируются, главным образом, из частиц размером 50–120 нм. Образование последних структур можно объяснить сравнительно низкой температурой синтеза и малым временем роста углеродных наноструктур [303].

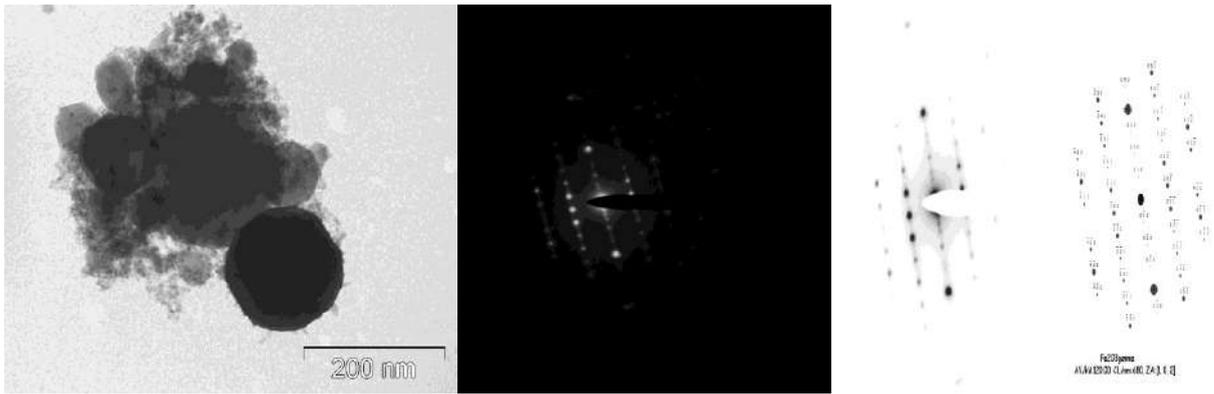


Рисунок 5.3 – Данные малоугловой дифракции от каталитических частиц, используемых для получения МУНТ

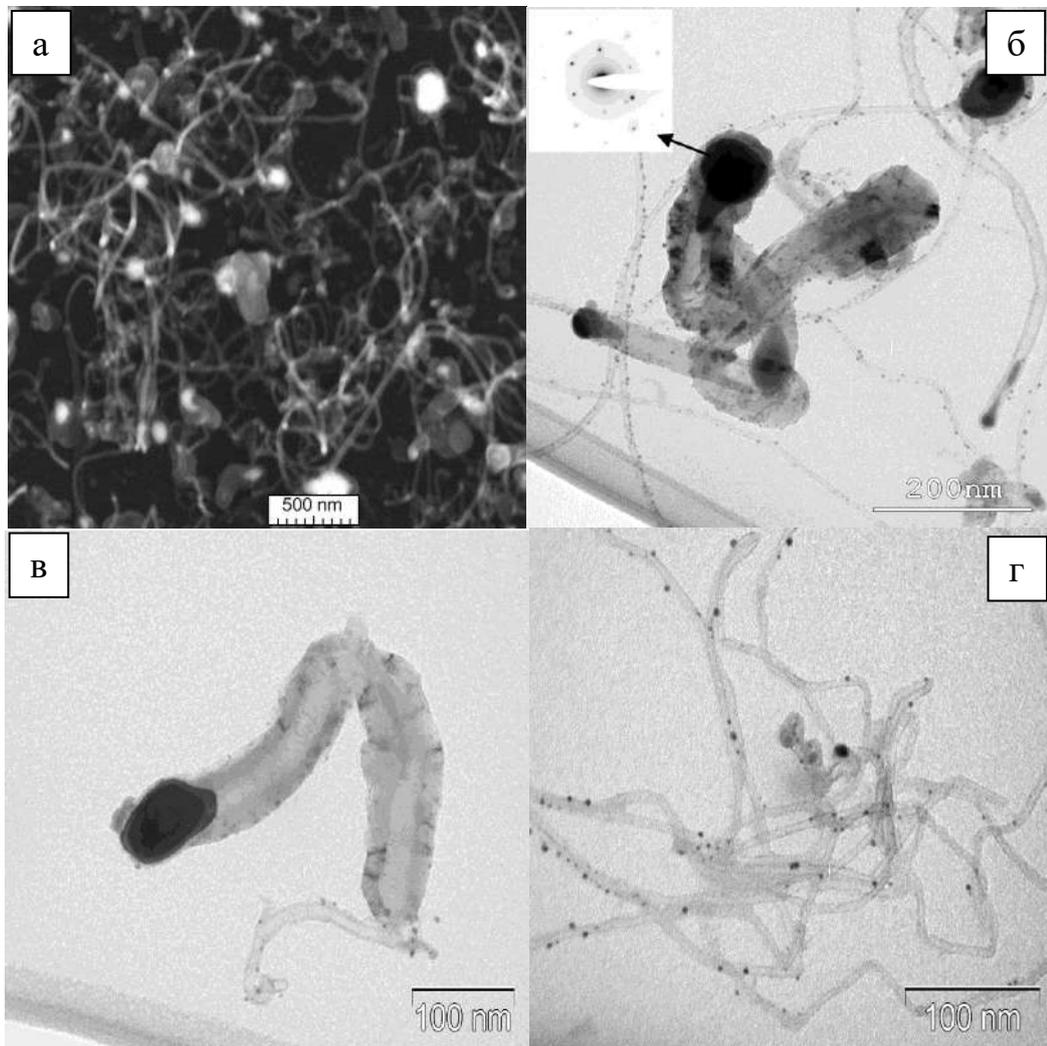


Рисунок 5.4 – РЭМ- (а) и ПЭМ-микрофотографии (б, в, г) образца CNT600-

РЭМ-микротографии осажденных МУНТ в зависимости от продолжительности и температуры их синтеза показаны на рисунке 5.5. При 600°C и увеличенном времени осаждения 40 мин и 60 мин формируются более длинные МУНТ, и образуется более плотная структура нанотрубок на подложке, чем при 10 мин. В соответствии с данными ЭДС образца CNT600-10, массовое соотношение С:Fe составляет 26,5 и увеличивается до 85 и 107 для образцов CNT600-40 и CNT600-60, соответственно. Температуры выше 600°C приводят к повышению доли МУНТ в структуре материала, и формируется еще более плотная структура на поверхности подложки.

КР-спектры образцов CNT600-10, CNT650-10 и CNT700-10 показаны на рисунке 5.6.

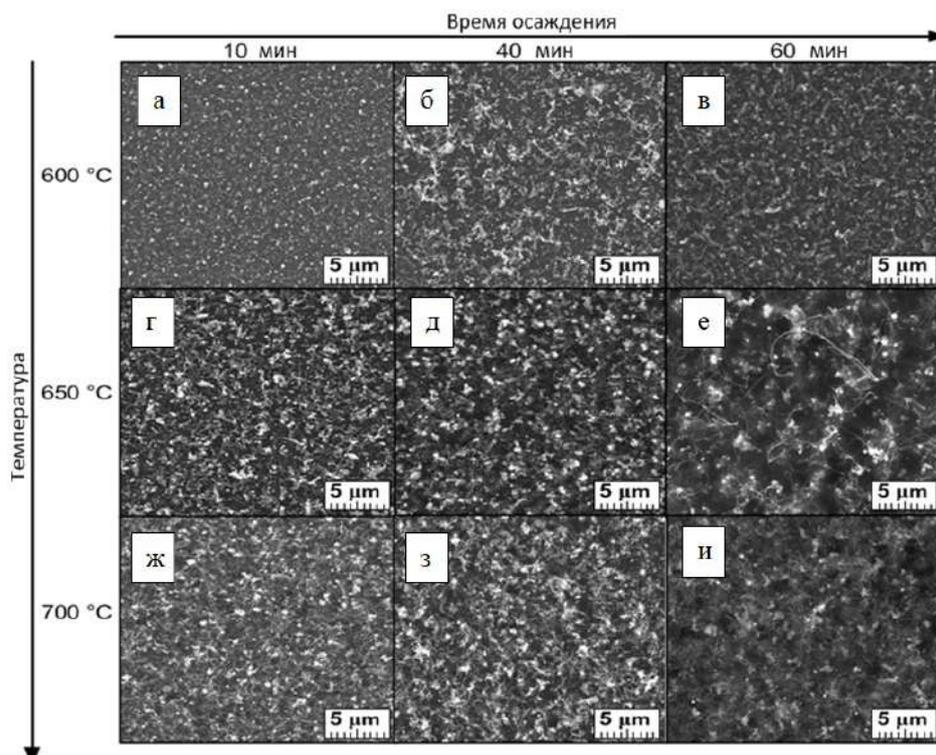


Рисунок 5.5 – РЭМ-микротографии МУНТ, полученных при различных температурах и временах осаждения:

а – CNT600-10, б – CNT600-40, в – CNT600-60, г – CNT650-10, д – CNT650-40, е – CNT650-60, ж – CNT700-10, з – CNT700-40, и – CNT700-60

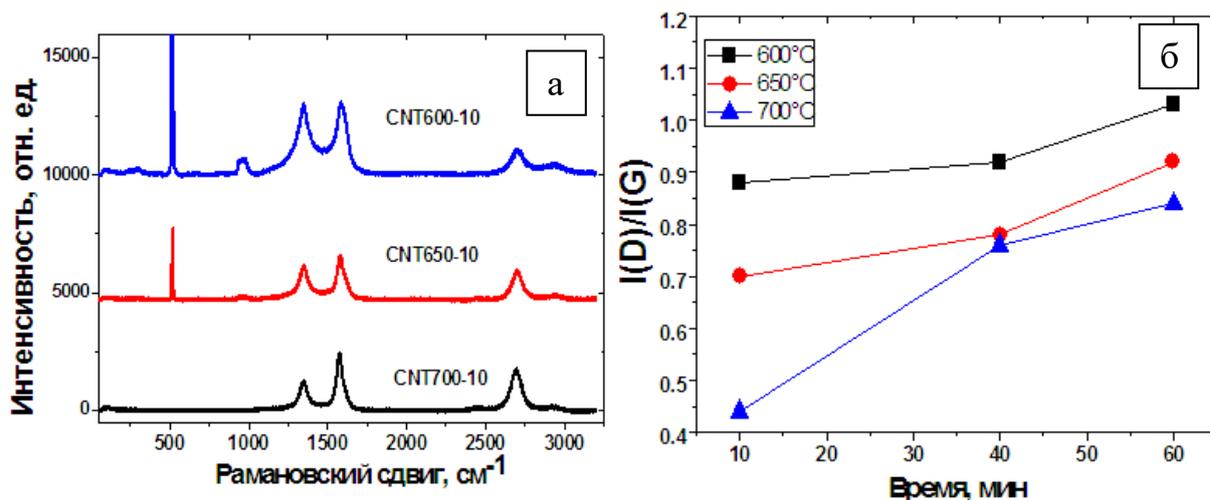


Рисунок 5.6 – (а) КР-спектры образцов CNT600-10, CNT650-10 и CNT700-10; (б) Зависимость отношения интенсивностей $I(D)/I(G)$ от продолжительности синтеза МУНТ

КР-спектр активного материала на базе МУНТ, который использовался в газовом сенсоре, состоял главным образом из D и G пиков (таблица 5.1) [243]. Положения пиков D и G находились в диапазонах $1349\text{--}1352\text{ см}^{-1}$ и $1581\text{--}1594\text{ см}^{-1}$, соответственно. Пик второго порядка 2D также наблюдался на спектрах в районе 2700 см^{-1} . Пики, соответствующие кремнию при 520 см^{-1} и 960 см^{-1} , также присутствовали на подложках, которые были слабо покрыты МУНТ (малые времена синтеза, 600°C).

Таблица 5.1 – Данные КР-спектроскопии исследуемых образцов

Образец	Положение D-пика, см^{-1}	Полуширина D-пика, см^{-1}	Положение G-пика, см^{-1}	Полуширина G-пика, см^{-1}	$I(D)/I(G)$
CNT600-10	1352	102	1590	70	0,88
CNT600-40	1350	150	1593	73	0,92
CNT600-60	1350	125	1594	71	1,03
CNT650-10	1350	80	1586	55	0,70
CNT650-40	1349	84	1587	64	0,78
CNT650-60	1351	158	1592	72	0,92

CNT700-10	1349	71	1581	44	0,44
CNT700-40	1352	79	1589	62	0,76
CNT700-60	1350	82	1586	66	0,84

Соотношение интенсивностей $I(D)/I(G)$ дает информацию о степени разупорядоченности материала [243]. Зависимость $I(D)/I(G)$ от времени роста МУНТ показана на рисунке 5.6б. Как видно, дефектность материала возрастала с увеличением времени роста МУНТ, что может быть связано с потерей активности каталитическими частицами при повышении времени реакции. Наиболее низкой дефектностью обладали образцы, полученные при времени 10 мин и температурах 600°C, 650°C и 700°C, для которых $I(D)/I(G) = 0,88, 0,7$ и $0,44$, соответственно. Более высокие температуры синтеза приводили к повышению степени графитации МУНТ, но в то же время при более продолжительных временах роста роль температуры становилась меньше.

5.1.2 Исследование роли параметров синтеза многостенных углеродных нанотрубок в формировании характеристик газовых сенсоров

Электрическое сопротивление сенсоров находилось в диапазоне 0,87 – 38,6 кОм (таблица 5.2). Наибольшим сопротивлением обладали образцы, полученные при 600°C. Сопротивление падало с 38,60 до 2,72 кОм (время осаждения – 10 мин) при повышении температуры осаждения с 600 до 700°C. Различия в сопротивлении могут быть объяснены с помощью РЭМ-снимков МУНТ на Si/SiO₂ подложке, полученных при различных параметрах (рисунок 5.7).

Таблица 5.2 – Сопротивление сенсоров R, чувствительность сенсоров по отношению к аммиаку $S_{100\text{ppm}}$, $S_{250\text{ppm}}$ и $S_{500\text{ppm}}$, при концентрациях 100, 250 и 500 ppm аммиака, соответственно, измеренные при комнатной температуре (обозначение RT: $25\pm 2^\circ\text{C}$) и при 200°C

Образец	R_{RT} , Ом	$R_{200^\circ\text{C}}$, Ом	$S_{100\text{ppm}}$, %		$S_{250\text{ppm}}$, %		$S_{500\text{ppm}}$, %	
			RT	200°C	RT	200°C	RT	200°C
CNT600-10	38600	24100	1.8	1.1	2.4	1.4	2.8	2.1
CNT600-40	8940	2670	1.8	0.7	2.3	1.4	2.5	1.9
CNT600-60	8610	2580	0.6	1.1	0.8	-*	1.1	-*
CNT650-10	6860	4380	1.2	0.5	1.7	0.7	2.0	1.1
CNT650-40	2660	800	0.4	0.1	0.7	0.2	1.0	0.2
CNT650-60	1680	670	0.6	0.1	0.8	0.2	0.9	0.3
CNT700-10	2720	1340	0.4	0.4	0.6	0.7	0.7	1.1
CNT700-40	1420	530	0.3	0.2	0.4	0.4	0.5	0.5
CNT700-60	870	440	0.1	-*	0.2	-*	0.2	-*

* Отклик образца был сравним с шумом

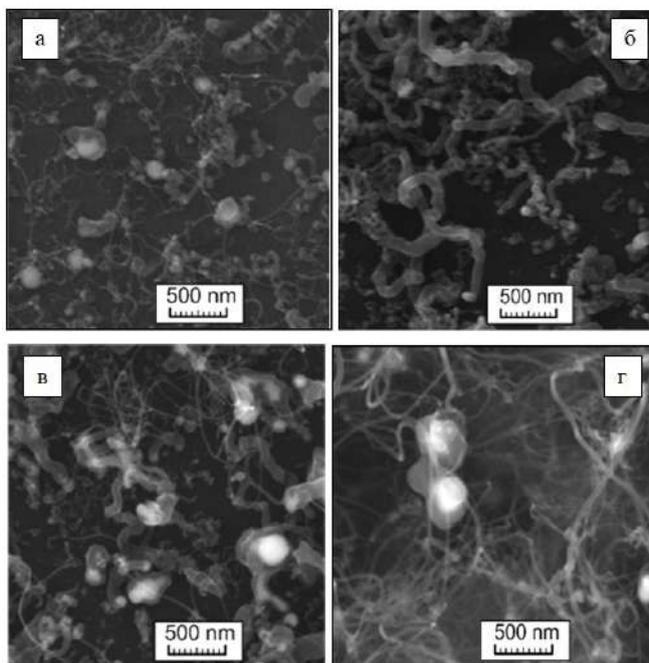


Рисунок 5.7 – РЭМ-снимки образцов:

а – CNT600-10 (образец с наибольшим сопротивлением), б – CNT600-40 и в – CNT650-10 (образцы из группы со средним сопротивлением), г – CNT700-10 (образец из группы с низким сопротивлением)

Все образцы могут быть разделены на три основные группы по их количеству МУНТ и морфологии образца на подложке. Первая группа представлена образцом CNT600-10, который обладал наибольшим сопротивлением. Чувствительный материал сенсора был представлен короткими углеродными нановолокнами, которые были соединены между собой редкими МУНТ. То есть в образце МУНТ были преимущественно изолированы друг от друга. Вторая группа состояла из образцов CNT650-10, CNT600-40 и CNT600-60. Длина углеродных нанотрубок и нановолокон у этих образцов была выше. Это создавало дополнительные контакты, в результате чего формировалась сеть, которая приводила к снижению сопротивления ($R_{RT} \approx 6-9$ кОм). Третья группа была представлена образцами CNT650-60, CNT700-10, CNT700-40 и CNT700-60. Рост числа углеродных нанотрубок приводил к формированию проводящей сети между ними, в то время как роль нановолокон становилась минимальной, поскольку их количество и длина малы (сопротивления сенсора $R_{RT} < 3$ кОм).

Образование проводящих сетей в процессе роста образца на каталитических частицах имеет некоторое сходство с перколяционными сетями. Образец из первой группы может быть отнесен к моменту, когда проводящая сеть еще не сформирована, образцы второй группы можно отнести к области перколяционного перехода, а третья группа соответствует уже сформированной сети, когда сопротивление уже слабо зависит от времени синтеза и температуры синтеза.

Изменение сопротивления сенсора можно также приписывать изменению дефектности углеродного депозита в зависимости от параметров синтеза. Так, более высокая степень графитации соответствует более низкому отношению $I(D)/I(G)$ при повышении температуры с 600°C до 700°C . Однако, из данных таблиц 5.1 и 5.2 видно, что сопротивление разнится сильнее, чем $I(D)/I(G)$, что говорит о том, что роль проводящих «связей», формируемых углеродным депозитом, значительно сильнее воздействует на сопротивление сенсора, чем изменение дефектности углеродного наноматериала.

Если рассматривать характеристики газовых сенсоров, то сопротивление всего набора сенсоров увеличивалось при контакте с аммиаком (рисунок 5.8). Повышение сопротивления активного материала сенсора в ходе адсорбции аммиака можно объяснить на базе следующего механизма: аммиак является электрон-донорным соединением и при его сорбции электроны переходят к углеродному материалу, в котором дырки являются носителями заряда. Электроны, полученные от аммиака, снижают концентрацию носителей заряда и приводят к повышению сопротивления материала [304,305].

Сопротивление сенсора CNT600-10 составило 38,60 кОм, что является достаточно высоким значением для сенсоров на базе МУНТ [305,306], однако, сенсор показал наибольший отклик среди всего набора образцов, 2,8% при 500 ppm NH₃ при комнатной температуре (рисунок 5.8a).

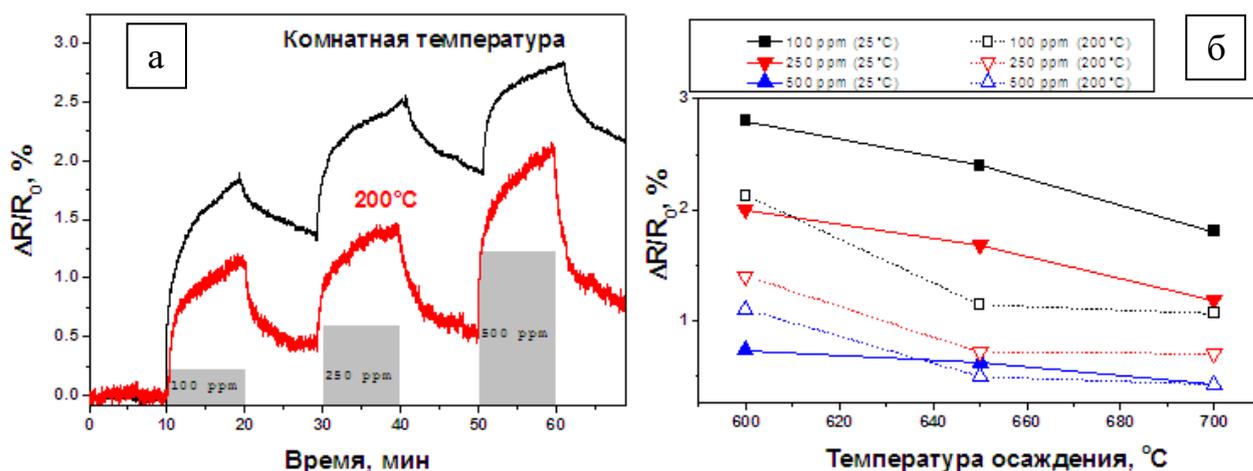


Рисунок 5.8 – (а) Кривые отклика образца CNT600-10 по отношению к аммиаку при комнатной температуре и 200°C. Концентрация аммиака показана на графике. (б) Отклик сенсора CNT600-10 при комнатной температуре (закрашенные символы) и при 200°C (открытые символы), как функция от температуры осаждения при времени осаждения 10 мин

В дополнении, образец CNT600-40 показывал отклик сравнимый с CNT600-10, то есть 2,5 % при 500 ppm (комнатная температура). Сравнение результатов КР-спектроскопии (таблица 5.2), РЭМ (рисунок 5.7) и сопротивления сенсоров (таблица 5.2) говорит о том, что отклик сенсоров связан с их электрическим

сопротивлением и как следствие, с микроструктурой активного материала. Высокое сопротивление сенсоров говорит о низкой концентрации носителей заряда и поэтому они более чувствительны к поглощению NH_3 . Mishra и коллеги [307] предположил, что увеличение разупорядоченности углеродного наноматериала приводит к повышению отклика сенсоров, благодаря большей плотности дефектов и увеличению числа центров адсорбции. Стоит отметить, что по данным $I(D)/I(G)$, все пять сенсоров, которые можно отнести к третьей группе (сопротивление ниже 3 кОм) были достаточно разными по их дефектности ($I(D)/I(G) = 0,44\text{--}0,92$), но их отклики отличались незначительно.

Таким образом, исходя из вышеприведенного, отклик сенсоров можно повысить, если снизить температуру синтеза. Однако предварительные эксперименты, проведенные при 500°C и 550°C показали, что сопротивление таких сенсоров очень высокое, что не позволяет его измерить в процессе сорбции аммиака. Таким образом, снижение температуры не позволяет получать хороший активный материал для создания сенсоров.

Отклик сенсоров по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH_3 находился в диапазонах 0,1–1,8%, 0,2–2,4% и 0,2–2,8%, соответственно (рисунок 5.8, таблица 5.2). Данные отклика сравнимы с опубликованными данными. Сui и соавторы [216] получили отклик 2,8% МУНТ по отношению к 1 % NH_3 (10000 ppm). Ноа и соавторы [308] достигли примерно 8% отклика по отношению к 6 % NH_3 (60000 ppm) с использованием УНТ, выращенных на анодированном оксиде алюминия. В то же время, сенсоры, исследуемые нами, показали отклик 2,8 % при 500 ppm, что составляет всего лишь 0,05 % NH_3 и позволяет смело утверждать: их отклик будет выше при такой концентрации. Отклик сенсора CNT600-10 был сравним со значением, полученным на системе целлюлоза/ОУНТ [188], но при этом данная система значительно дороже по сравнению с рассматриваемой в данной работе, поскольку в ней используются ОУНТ. Randeniya и соавторы [181] показали повышение отклика до 1–2% для УНТ, которые были обработаны в кислоте по отношению к 550 ppm NH_3 . Следует отметить, что сенсоры,

полученные в данной работе, не подвергались никакой поверхностной обработке и т.п., что экономически более эффективно для последующего применения.

Следует отметить, что полученные сенсоры обладали хорошим откликом при комнатной температуре, что делает их более привлекательными по сравнению с полупроводниковыми промышленными сенсорами [215]. Также отклик сенсоров был выше по сравнению с некоторыми сенсорами на базе графеноподобных материалов. Например, Katkov и соавторы [225] создали сенсор на основе графена функционализированного фтором и достигли отклика 10,2 % при 10000 ppm. В работе [309] был получен отклик 3–4 % для 0,1 % (1000 ppm) NH₃ в среде аргона на системе восстановленный оксид графена–серебряные нанопроволоки [309].

5.1.3 Влияние температуры работы сенсора на его характеристики

Влияние температуры работы сенсора на его характеристики представляется очень важным, поскольку большинство работ ориентировано на сенсоры, работающие при комнатной температуре. В то же время совершенно отсутствует информация об эффективности работы сенсора при температурах отличных от комнатной. Данные отклика сенсора CNT600-10 при комнатной температуре и 200°C были несколько различны (рисунок 5.8б). Зависимость $\Delta R/R_0$ от концентрации имела практически линейный характер при 200°C, а при комнатной температуре она становилась сильно нелинейной (рисунок 5.8б). Максимальный отклик при 200°C составил 2,5%, по сравнению с 2,8% при комнатной температуре. Повышение отклика сенсора при комнатной температуре может быть объяснено термодинамикой адсорбции, поскольку понижение температуры приводит к смещению равновесия в сторону прямого процесса (адсорбции) по сравнению с обратным (десорбция). В дополнении к этому, слабая десорбция аммиака приводит к накоплению его малых количеств на поверхности, что сказывается на восстановлении сенсора. Например, процент восстановления (измеренный после 10 мин восстановления в воздухе) для CNT600-10 после

контакта с 100 ppm при комнатной температуре составил 23% по сравнению с 62% при 200°C.

Измерения отклика сенсора CNT600-10 также были проведены для более широкого диапазона концентраций аммиака при 200°C (рисунок 5.9). Отклик линейно возрастал с повышением концентрации (аппроксимация функцией $y=A+Bx$, $A = 0,59 \pm 0,04$, $B = 0,0056 \pm 2 \cdot 10^{-4}$) до достижения значения ~300 ppm. С дальнейшим ростом концентрации уклон кривой падал, что можно связать с неполной десорбцией аммиака при данной температуре.

Достаточно информативной является производная роста отклика по времени (скорость роста отклика), которая определялась по углу наклона линии, которой аппроксимировали зависимость сопротивления сенсора R в течение первых двух минут контакта с NH_3 (рисунок 5.10). Чувствительность в диапазоне 50–250 ppm составила 0,006 %/ppm.

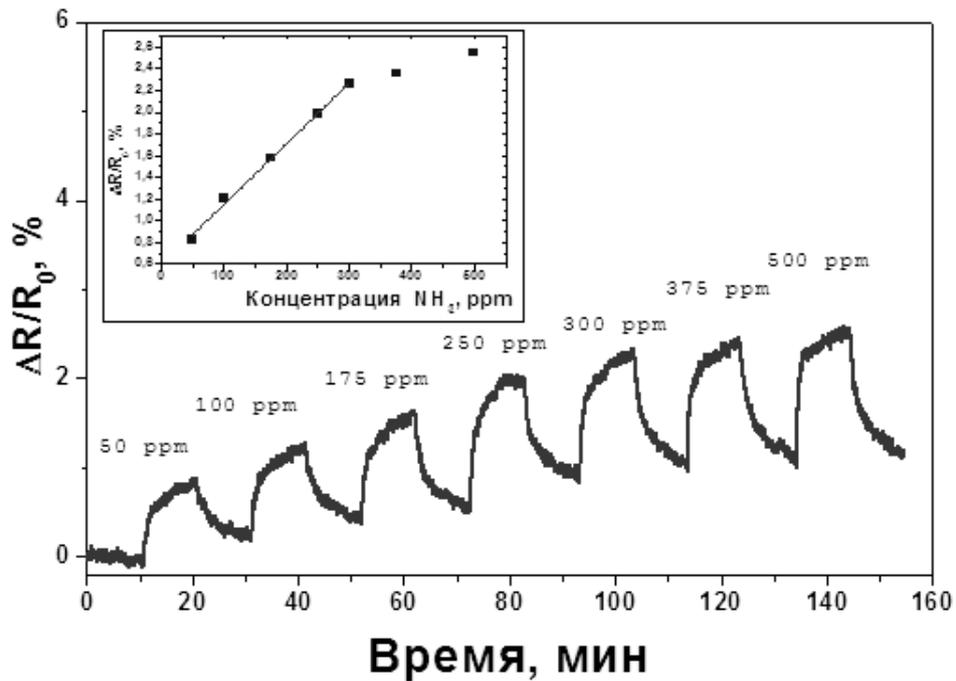


Рисунок 5.9 – Отклик образца CNT600-10 по отношению к NH_3 в широком диапазоне концентрация при рабочей температуре сенсора 200°C

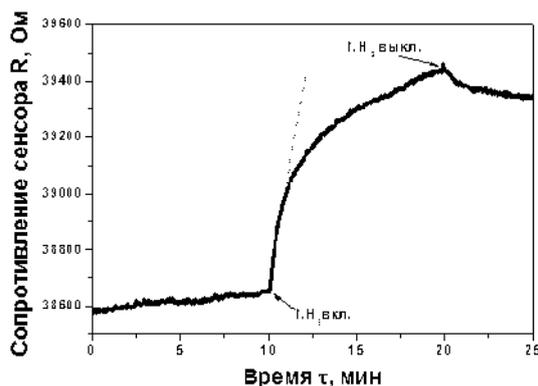


Рисунок 5.10 – Иллюстрация определения зависимости $R(\tau)$ с помощью линейной аппроксимации в течение 2 мин контакта с NH_3 для сенсора CNT600-10

Скорость роста отклика при комнатной температуре и 200°C с ростом концентрации показана в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Скорости роста отклика, определяемые по уклону линии линейной аппроксимации кривых отклика, $A_{100\text{ppm}}$, $A_{250\text{ppm}}$ и $A_{500\text{ppm}}$ по отношению к 100, 250 и 500 ppm NH_3 , соответственно, в течение первых двух минут воздействия NH_3

Образец	$A_{100\text{ppm}}$, %		$A_{250\text{ppm}}$, %		$A_{500\text{ppm}}$, %		R_{RT} , Ом	$R_{200^\circ\text{C}}$, Ом
	RT*	200°C	RT	200°C	RT	200°C		
CNT600-10	363,7	193,3	203,7	115,8	180,3	234,9	38600	24100
CNT600-40	38,9	6,7	24,1	31,1	17,7	34,9	8940	2670
CNT600-60	23,1	-	7,7	-	7,07	-	8610	2580
CNT650-10	19,95	8,86	11,0	13,4	8,56	15,4	6860	4380
CNT650-40	7,27	0,49	7,1	0,5	3,75	0,75	2660	800
CNT650-60	1,15	0,28	0,85	0,5	0,84	0,67	1680	670
CNT700-10	4,57	0,89	1,76	2,57	1,38	3,97	2720	1340
CNT700-40	0,40	0,12	0,38	0,48	0,305	0,63	1420	530
CNT700-60	0,35	-	0,082	-	0,053	-	870	440

*RT – комнатная температура.

Более низкие значения скорости нарастания сопротивления при 200°C по сравнению с комнатной температурой показывают, что при повышении

температуры процесс адсорбции замедляется и имеет место неполная десорбция, роль которой увеличивается с ростом концентрации. Так, адсорбция проходит быстрее при 100 ppm в течение первого цикла и замедляется при более высоких концентрациях.

5.1.4 Селективность сенсора и его восстановление

Предыстория сенсора при контакте с аммиаком оказывает значительное влияние на его отклик. Поэтому, были получены кривые отклика сенсора CNT600-40, который аналогичен CNT600-10 при непрерывном возрастании концентрации аммиака, без восстановления сенсора (рисунок 5.11). Отклик образца CNT600-40 при 500 ppm составил 3,5% по сравнению с 2,5% при измерении с использованием трех циклов с разделяющим их восстановлением в течение 10 мин (рисунок 5.12а).

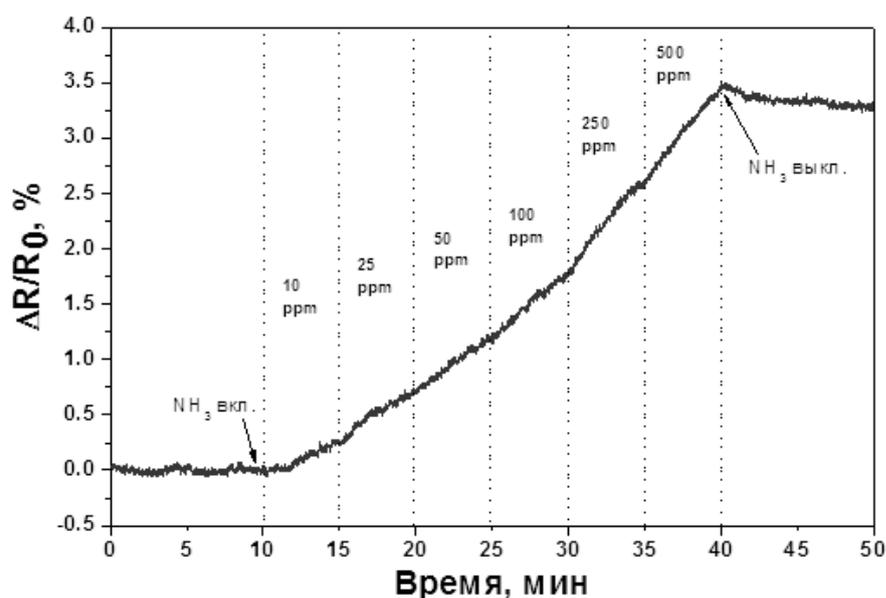


Рисунок 5.11 – Кривые отклика образца CNT600-40 при ступенчатом росте концентрации NH₃ в диапазоне 10–500 ppm

Для того, чтобы провести полное восстановление сенсора используют его восстановление и ряд методов, таких как: нагрев [181,305], повышение потока газа [305], воздействие ИК-излучения [310], воздействие сильного электрического поля [307] и другие. Предварительные эксперименты показали, что усилить

восстановление сенсора при повышении расхода газа не представляется возможным. Для реализации более простого подхода, который может быть использован на практике для создания сенсоров были проведены измерения отклика сенсора по отношению к 100 ppm NH₃. При этом контакт с последним проходил в течение 10 мин и следующим циклом был нагрев до 100°C в течение 3 мин, в воздухе, для проведения восстановления. Нагрев позволил провести практически полную десорбцию аммиака и обеспечил хорошую воспроизводимость отклика (рисунок 5.11). Отклик образца CNT600-40 находился на уровне 1,1% при 100 ppm в течение всех трех циклов контакта с аммиаком.

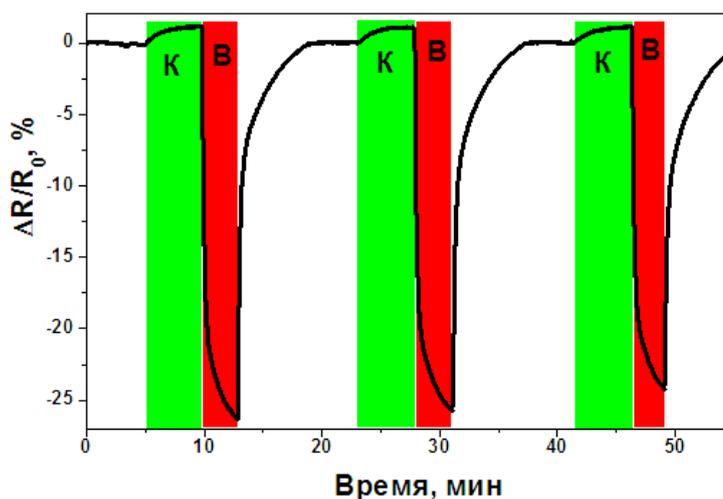


Рисунок 5.12 – Кривые отклика образца CNT600-40 с использованием термического восстановления сенсора в течение 3 мин в несколько циклов (температура восстановления – 100°C, время восстановления – 3 мин), при комнатной температуре (К – воздействие NH₃ при комнатной температуре, В – термическое восстановление образца)

Для практических применений также интересным представляется длительный отклик сенсора (long-term response) по отношению к аммиаку. Данные приведены на рисунке 5.13. Следует отметить, что 1 ч достаточен для стабилизации показаний сенсора по отклику. Измерения показали следующие значения отклика, который был выше, по сравнению с предыдущими данными,

полученными для 10 мин контакта: 3,6 %, 4,1 % и 10,2 % для CNT600-40 по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH_3 , соответственно.

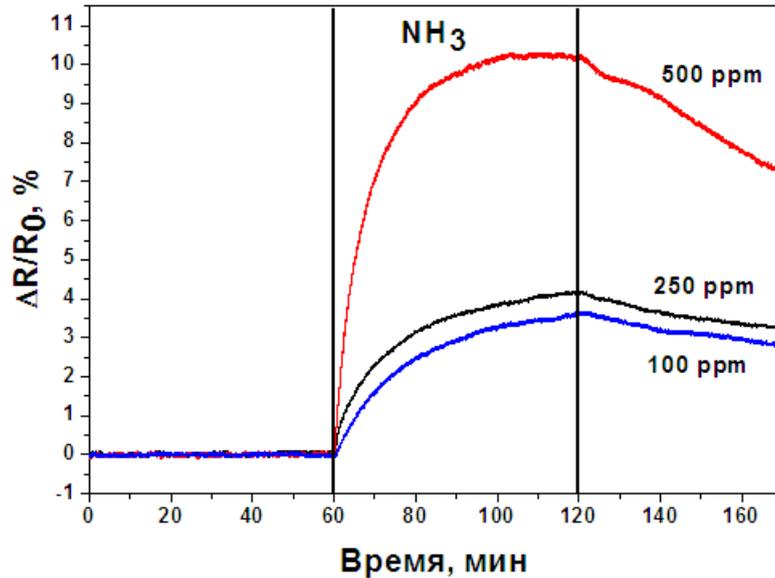


Рисунок 5.13 – Долговременный отклик сенсора CNT600-40 по отношению к аммиаку (продолжительность воздействия NH_3 – 60 мин; $25 \pm 2^\circ\text{C}$)

Для оценки селективности сенсоров, были сняты отклики по отношению к H_2 и изо- C_4H_{10} (рисунок 5.14а).

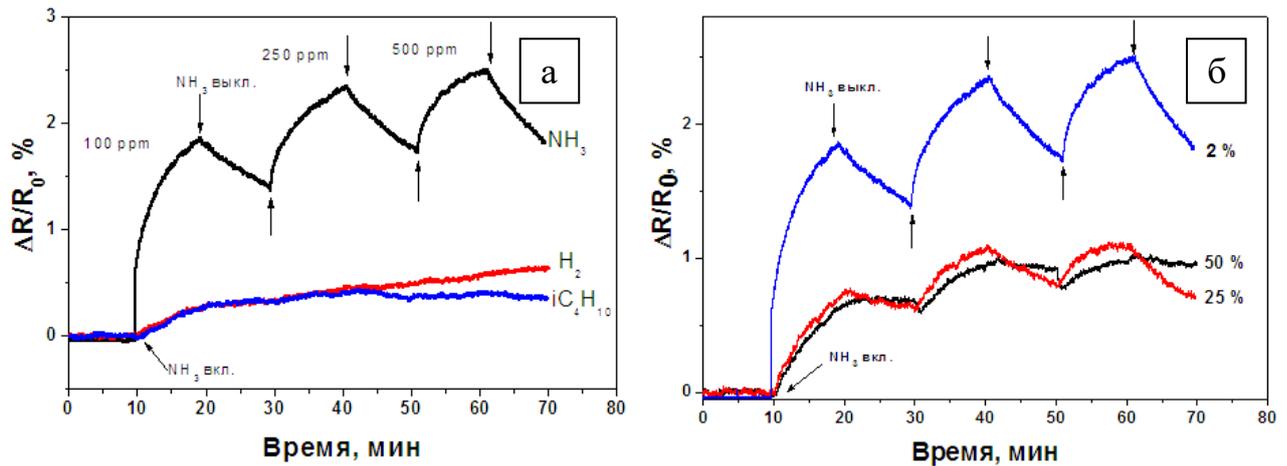


Рисунок 5.14 – (а) Отклик сенсора CNT600-40 по отношению к аммиаку при сравнении с H_2 и изо- C_4H_{10} ; (б) влияние относительной влажности воздуха на отклик сенсора CNT600-40 (значения показаны справа от кривых)

Кривые отклика показывают низкий отклик и слабую сорбцию газов H_2 и изо- C_4H_{10} на CNT600-400 по сравнению с NH_3 . Поскольку сенсор показывал хорошую селективность по отношению к подобного рода газам, то он может применяться для определения содержания аммиака в воздухе, азоте и смесях углеводородов в химической технологии, нефтехимии и холодильной технике.

Помимо селективности, другим важным аспектом для применения сенсоров является относительная влажность ϕ . Повышение ϕ приводит к снижению отклика сенсора и более слабой десорбции NH_3 (рисунок 5.14б). Данный эффект можно связать с двумя процессами: образованием NH_4^+ ионов на поверхности углеродного активного материала или с частичным окислением NH_3 до NO_2 на поверхности [311]. Оба эти процесса приводят к образованию дырок и снижению сопротивления.

5.2 Плазменная функционализация углеродных материалов для повышения характеристик газовых сенсоров

Исходные углеродные материалы, используемые в качестве активных материалов газовых сенсоров, обладают относительно невысоким откликом по отношению к аммиаку, поэтому для повышения отклика использовались два метода: плазменная обработка малеиновым ангидридом и обработка в кислородной плазме с последующей обработкой малеиновым ангидридом.

5.2.1 Функционализация многостенных углеродных нанотрубок малеиновым ангидридом

Для проведения функционализации были получены три образца, осаждение углеродного материала на которых проводили при сравнительно низкой температуре (600°C) и малой продолжительности (10 мин). Данные образцы отличались очень низким откликом по отношению к аммиаку, поэтому функционализация поверхности использовалась для повышения их отклика.

Образцы обрабатывали в плазме (малеиновый ангидрид) с добавлением ацетилена в течение 2 мин, 5 мин и 7 мин. РЭМ-микрофотографии поверхности

сенсора, обработанного в течение 2 мин, показаны на рисунке 5.15. Образец был представлен короткими углеродными нановолокнами, образующими проводящую сеть. Поскольку время синтеза было достаточно низким, то образец был представлен достаточно разреженной сетью углеродных нановолокон и большим количеством наночастиц катализатора.

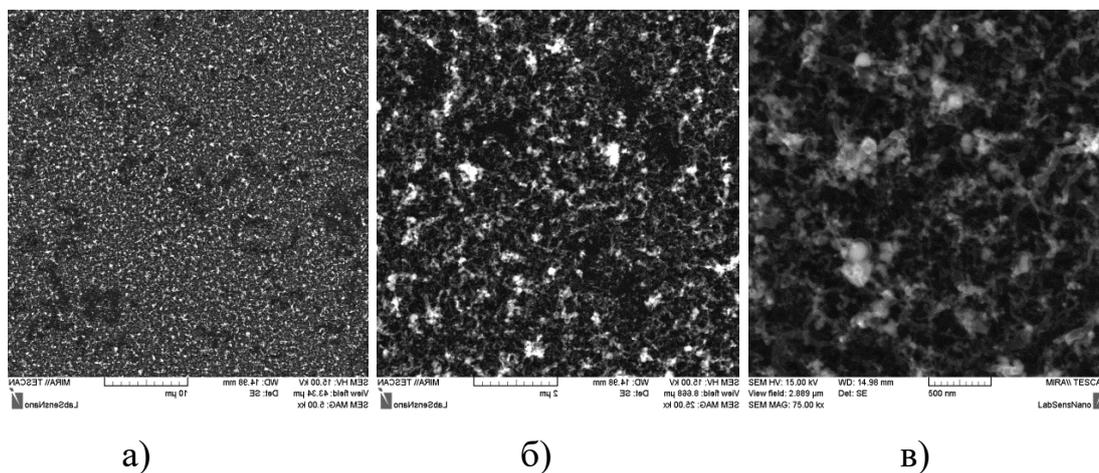


Рисунок 5.15 – РЭМ-снимки поверхности сенсора

Поскольку время осаждения и толщина осаждения покрытия плазменных полимеров были низкими, то РЭМ-снимки углеродного наноматериала на поверхности сенсора оставались неизменными. Зафиксировать наличие покрытия, образуемого в результате плазменной полимеризации, было возможно только с помощью РФЭС. Электрическое сопротивление сенсора (при $25 \pm 2^\circ\text{C}$) до обработки было достаточно близко и составляло 18,3, 18,0 и 18,7 кОм, соответственно. После обработки сопротивление составило для 2 мин, 5 мин и 7 мин обработки 52,7, 58,6 и 110 кОм, соответственно. Таким образом, обработка приводила к увеличению сопротивления сенсора, что позволяет косвенно судить об осаждении покрытия плазменных полимеров на поверхность активного материала.

На рисунке 5.16 показана зависимость сопротивления сенсора и отклика сенсора от времени обработки. Как видно, сопротивление сенсора возрастало с повышением времени обработки сенсора, а отклик сенсора при увеличении

времени обработки до 5 мин повышался до 3,6%, а затем с ростом до 7 мин, падал до 1,25%.

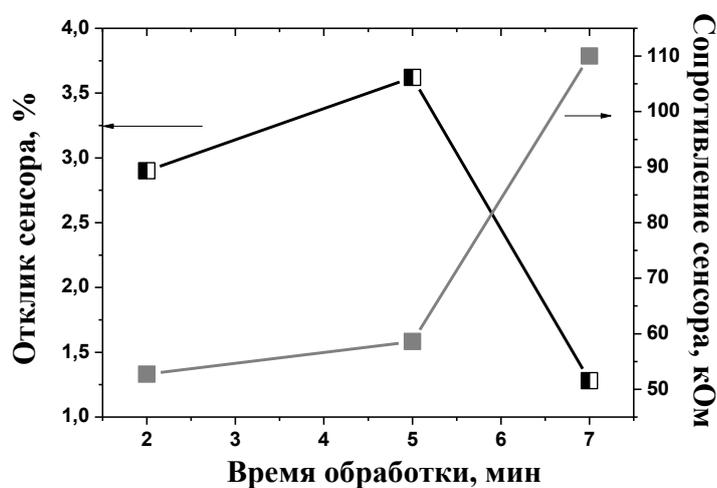


Рисунок 5.16 – Зависимость сопротивления сенсора и отклика сенсора (500 ppm NH₃, 25±2°C) от времени обработки

Спектры комбинационного рассеяния света показали изменение дефектности углеродного материала, подвергнутого функционализации (рисунок 5.17).

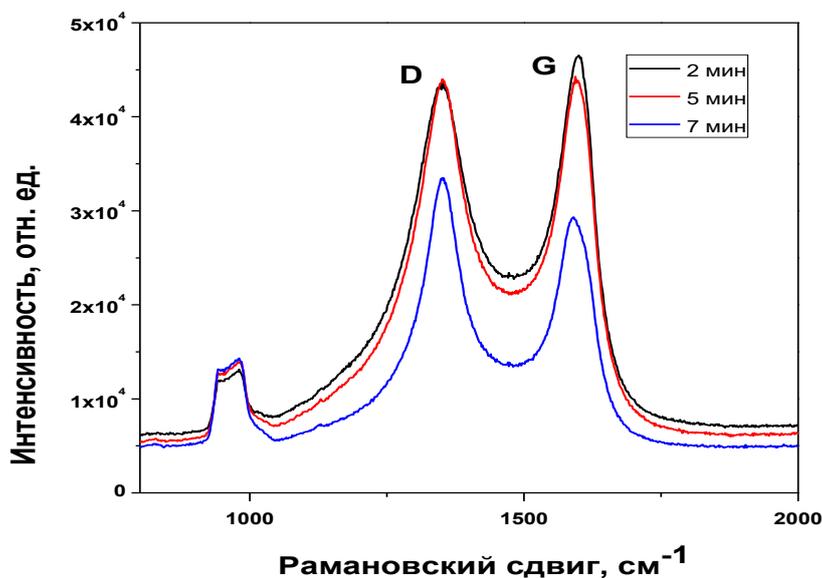


Рисунок 5.17 – КР-спектры обработанных образцов

Как видно, плазменная функционализация вызывает изменение отношения интенсивностей пиков $I(D)/I(G)$ и закономерно приводит к повышению этого отношения, что связано с ростом дефектности при увеличении времени обработки. Таким образом, самым дефектным образцом являлся образец, обработанный 7 мин, что подтверждает некоторое разупорядочение материала при обработке. Причем образцы 2 мин и 5 мин отличались между собой не так значительно, как образец, обработанный в течение 7 мин. Повышение дефектности материала можно связать с образованием новых связей на поверхности графеновых слоев, что закономерно приводит к снижению вклада sp^2 -гибридизованных областей в материале.

Данные обработки КР-спектров приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Данные КР-спектров исследуемых образцов

Время обработки, мин	Положение пика D, cm^{-1}	Полуширина пика D, cm^{-1}	Положение пика G, cm^{-1}	Полуширина пика G, cm^{-1}	$I(D)/I(G)$
2	1353	130	1591	65	0,87
5	1353	119	1592	70	0,95
7	1352	90	1589	59	1,08

Вольтамперные кривые образцов показаны на рисунке 5.18.

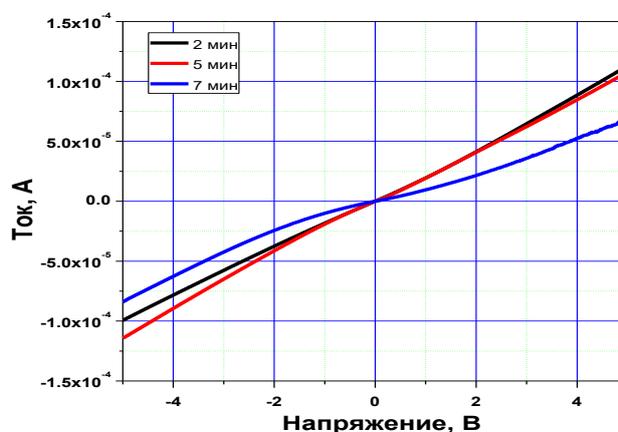


Рисунок 5.18 – Вольтамперные кривые обработанных образцов

При времени обработки 2 мин вольтамперограмма имеет классический линейный характер. Как видно, с ростом времени обработки вольтамперограмма принимала S-образный вид и сильнее отклонялась от линейной формы. Для сравнения изменения отклика образцов до и после обработки, данные отклика в диапазоне 100–500 ppm приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Отклик образцов до и после обработки

Время обработки	Сопротивление, кОм	Отклик сенсоров (NH ₃) до функционализации, %			Отклик сенсоров (NH ₃) после функционализации, %		
		100 ppm	250 ppm	500 ppm	100 ppm	250 ppm	500 ppm
2 мин	52,7	0,4	0,6	0,7	1,7	2,3	2,9
5 мин	58,6	0,3	0,5	0,6	1,8	2,6	3,6
7 мин	110	0,3	0,5	0,5	0,7	1,0	1,3

Таким образом, образцы, обработанные в течение 2–5 мин, показали 3–4-кратное повышение отклика по отношению к аммиаку по сравнению с исходным образцом. В то же время, отклик образца 7 мин изменился слабо, что можно связать со снижением концентрации карбоксильных групп в результате обработки. Чтобы оценить то, насколько изменился качественный и количественный состав функциональных групп после обработки, была проведена рентгенофотоэлектронная спектроскопия активного материала сенсора (таблица 5.6). Можно увидеть, что содержание карбоксильных групп при повышении времени обработки с 2 до 5 мин растет с 12,82% до 14,26%, а после 7 мин падает до 12,92%. При этом компонент, отвечающий за shake-up-сателлиты присутствует только для образца, обработанного в течение 7 мин. Можно предположить, что снижение отклика этого сенсора связано с меньшим количеством групп C=O и C(O)O и большим содержанием C–O групп. В особенности снижение концентрации карбоксильных групп повлияло на это.

Таблица 5.6 – Данные РФЭС исследуемых образцов для спектра C1s: содержание компонентов спектра (%) от продолжительности обработки

Компоненты спектра	Продолжительность обработки		
	2 мин	5 мин	7 мин
C	46,37	43,77	38,36
C-O	23,84	14,71	25,26
C=O	10,3	8,64	9,93
C(O)O	12,82	14,26	9,76
C-COO	6,66	18,62	12,92
Shake-up (π - π^*)	-	-	3,77
[O]/[C]	0,28	0,35	0,335

5.2.2 Использование совместной функционализации многостенных углеродных нанотрубок

Как было показано выше, плазменная функционализация поверхности МУНТ за счет полимеризации малеинового ангидрида показывает увеличение чувствительности газовых сенсоров, но это повышение было сравнительно незначительным, и оно требует повышения. Одним из подходов к увеличению чувствительности таких сенсоров являлась совместная обработка МУНТ в плазме. Обработка производилась последовательно: обработка в кислородной плазме и затем плазменная функционализация в смеси малеиновый ангидрид/ C_2H_2 . Для обработки был специально получен образец многостенных углеродных нанотрубок, полученных в плазме (PECVD), в отличие от образцов, которые были рассмотрены в предыдущем разделе и осаждение которых проводили методом CVD. Полученные таким образом МУНТ обладали более высоким откликом по отношению к аммиаку до проведения обработки и отличались значительно большей длиной (рисунок 5.19а).

Обработка в кислородной плазме в совокупности с плазменной полимеризацией позволила получить специальный тип углеродного материала, который обладал высокой чувствительностью по отношению к аммиаку. РЭМ-

микрофотографии образца до и после обработки показали в составе материала наночастицы железа (катализатор для роста МУНТ) малого диаметра (20–40 нм) и большими наночастицами (100–120 нм), которые образовались в ходе разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Исходный образец МУНТ, осажденный на Si/SiO_2 подложке представлял собой переплетенные МУНТ с диаметром 20–50 нм, которые были выращены преимущественно на частицах малого размера (рисунок 5.19а). Частицы большого размера не приводили к образованию МУНТ, а приводили к формированию структуры типа «ядро-оболочка», где ядром являлась каталитическая наночастица железа, а оболочка формировалась углеродными слоями. После обработки в плазме, активный материал представлял собой преимущественно наночастицы железа, покрытые углеродной оболочкой. Такие структуры имели асимметричную форму. Большинство углеродных нанотрубок были окислены в кислородной плазме, поэтому на поверхности углеродного материала можно найти всего лишь несколько клубков МУНТ (рисунок 5.19г).

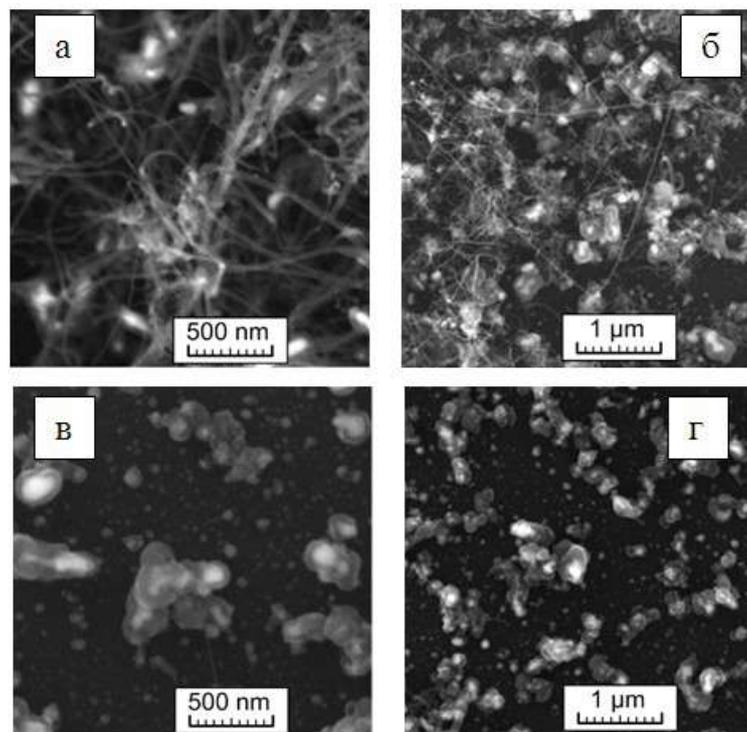


Рисунок 5.19 – РЭМ-снимки образца МУНТ до (а, б) и после плазменной обработки (в, г)

Поскольку МУНТ были «вытравлены» с поверхности активного материала, то можно рассматривать такой материал, как наноструктурированный углеродный материал со структурой «ядро-оболочка». Если рассматривать элементный состав материала по данным ЭДС, то до обработки он был следующим: Si – 57,1 масс.%, С – 35,3 масс.%, О – 6,8 масс.%, Fe – 0,7 масс.%. Поскольку Si и О присутствовали на подложке для осаждения МУНТ, то точно количество кислорода в углеродном материале определить нельзя, поэтому информативным является значение соотношения элементов С:Fe. Например, до обработки оно составило (по массе) 50,4, а после – 5,7, что подтверждает интенсивное окисление материала при его обработке в кислородной плазме: содержание углерода снижалось.

Присутствие углеродного материала на подложке после плазменной модификации может быть подтверждено также наличием пиков D и G на КР-спектрах материала после его плазменной обработки (рисунок 5.20). Данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) также подтверждают наличие вышеописанных структур, которые представляли собой остатки углеродных нанотрубок и наночастицы, покрытые оболочкой (чехлом) – плазменным полимером. Также по снимкам можно заметить, что частицы касаются друг друга и поэтому могут формировать проводящую сеть (рисунок 5.21).

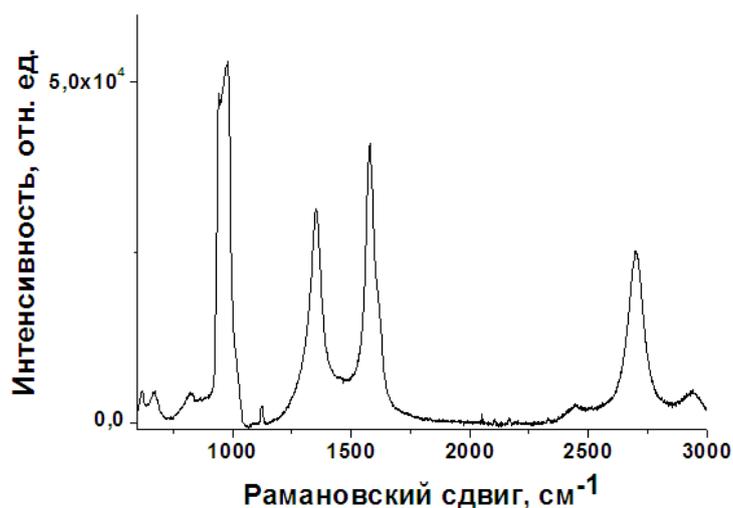


Рисунок 5.20 – КР-спектр обработанного в плазме активного материала сенсора

Стоит отметить, что обработка в кислородной плазме позволяла провести активацию поверхности для присоединения плазменных полимеров в процессе сополимеризации МА и C_2H_2 . Плазменное покрытие достаточно трудно идентифицировать только по данным РЭМ, поскольку его толщина слишком мала.

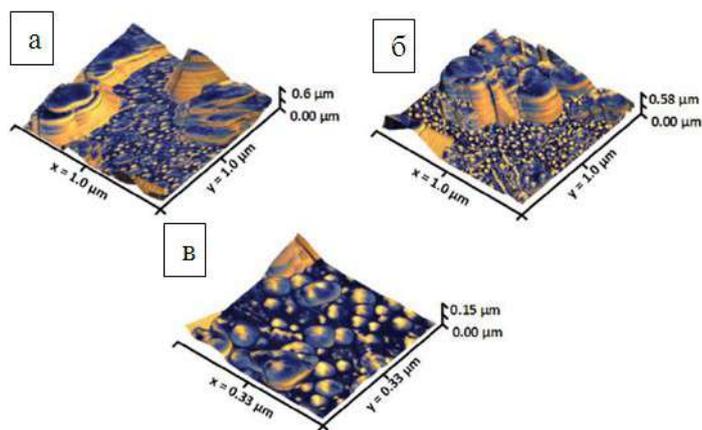


Рисунок 5.21 – АСМ-изображения активного материала, обработанного в плазме

Наличие функциональных групп было подтверждено данными РФЭС (рисунок 5.22).

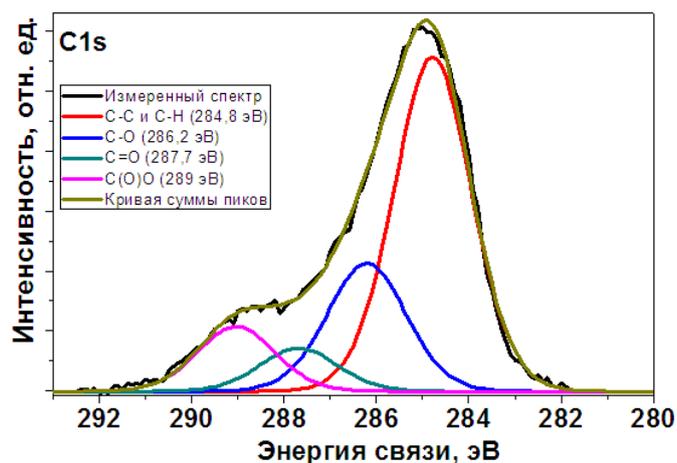


Рисунок 5.22 – C1s РФЭС спектр наноструктурного активного материала, обработанного в плазме, и пики, соответствующие различным типам функциональных групп

C1s фотоэлектронный спектр состоял из четырех пиков, которые можно отнести к углеродным связям C-C и C-H в sp^2 - и sp^3 -гибридизации (284,8 эВ); углероду, связанному одинарной связью с кислородом C-O (286,2 эВ); углероду, связанному двойной связью с кислородом C=O (287,7 эВ), а также карбоксильным группам C(O)O (289 эВ) с относительными атомными концентрациями 58,4%, 22,7%, 7,5% и 11,4%, соответственно.

Поскольку на поверхности активного материала присутствовало значительное количество C-O и C=O групп, то они преимущественно могли вносить вклад в усиление адсорбции аммиака и повышению отклика сенсора. Однако, несмотря на наибольшее количество групп C-O (22,7 ат.%), также достаточно высокой концентрацией обладали карбоксильные группы (11,4 ат.%).

Присутствие спектральных линий железа не было зафиксировано в РФЭ спектре, что подтверждает тот факт, что наночастицы железа были полностью покрыты углеродной оболочкой, толщина которой выше, чем глубина анализа метода РФЭС, составляющая 8–10 нм. Таким образом, наночастицы железа не имеют непосредственного контакта с газовой фазой, и отклик газового сенсора определяется адсорбцией аммиака на поверхности углеродных наноматериалов.

Вольтамперные кривые газового сенсора с функционализированным активным материалом представлены на рисунке 5.23. Сенсор показал нелинейную вольтамперную кривую s-типа, что может соответствовать полупроводниковому механизму переноса заряда между углеродным наноструктурированным материалом и золотыми электродами [312,313].

Также проводилось измерение вольтамперной кривой после контакта сенсора с аммиаком (100 ppm) в течение 10 мин, что привело к некоторому искажению формы кривой и преимущественно связано с падением сопротивления.

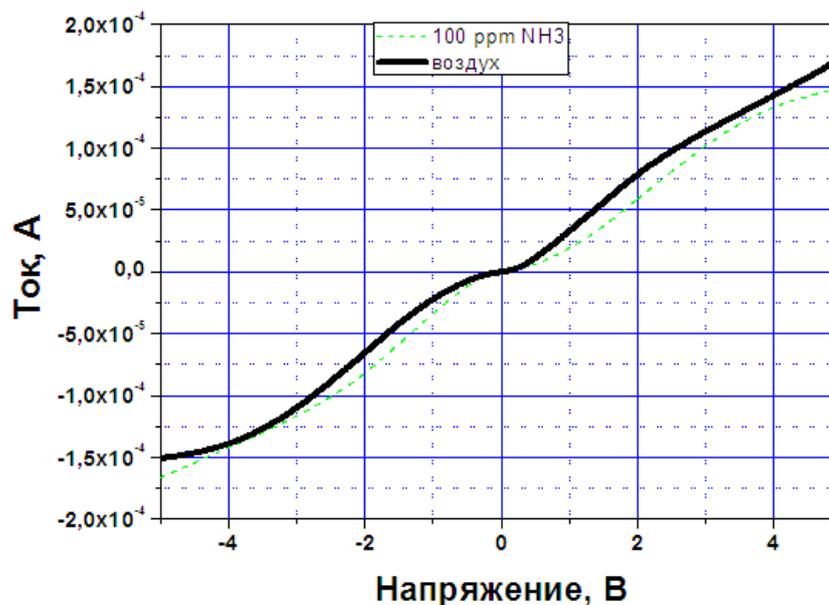


Рисунок 5.23 – Вольтамперные кривые образца, обработанного в плазме ($25\pm 2^\circ\text{C}$): в воздухе (сплошная линия) и после 10 мин контакта со смесью воздух-аммиак (штриховая линия) (концентрация NH_3 – 100 ppm)

Электрическое сопротивление газового сенсора до обработки в плазме составило 404 кОм (комнатная температура, $25\pm 2^\circ\text{C}$, рисунок 5.24), что представляет собой достаточно высокое значение и говорит о том, что МУНТ не образовывали эффективной проводящей сети. Такое сопротивление было значительно выше по сравнению с аналогичными сенсорами на базе МУНТ [314,315].

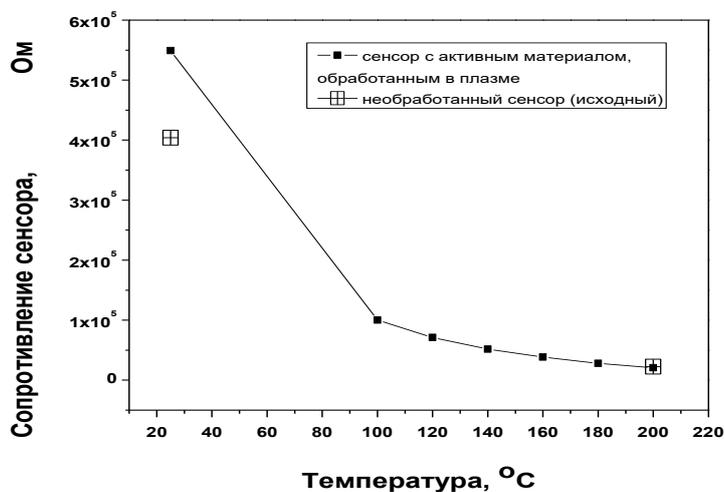


Рисунок 5.24 – Зависимость сопротивления от температуры для исходного сенсора и сенсора с активным материалом, обработанным в плазме

Повышение сопротивления связано с двумя основными эффектами: обработкой в кислородной плазме, которая приводит к потере дополнительных контактов в проводящей сети МУНТ, и плазменной функционализацией, которая создает дополнительное сопротивление на поверхности активного материала.

Однако, стоит отметить, что плазменная обработка носила достаточно «мягкий» характер, поскольку разность сопротивлений составила 115 кОм при комнатной температуре (404 кОм для необработанного сенсора и 518,7 кОм для сенсора, обработанного в плазме). Если рассматривать поведение электрического сопротивления сенсора при нагревании, то его сопротивление снижалось до 20,8 кОм при 200°C, что несколько ниже, чем для необработанного сенсора (22,3 кОм). Отметим, что различия в сопротивлении сенсоров (обработанного и необработанного) снижаются при их нагревании до 200°C.

Отклик газовых сенсоров по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃ составил 7,1 %, 9,0 % и 11,7 %, соответственно (рисунок 5.25). Плазменная обработка приводила к повышению чувствительности материала до 22,5 %, 27,9 % и 31,4 %, соответственно, что доказывает повышение отклика практически в 3 раза. Таким образом, повышение отклика может быть вызвано повышением центров адсорбции аммиака на поверхности активного материала за счет осаждения кислородсодержащих функциональных групп.

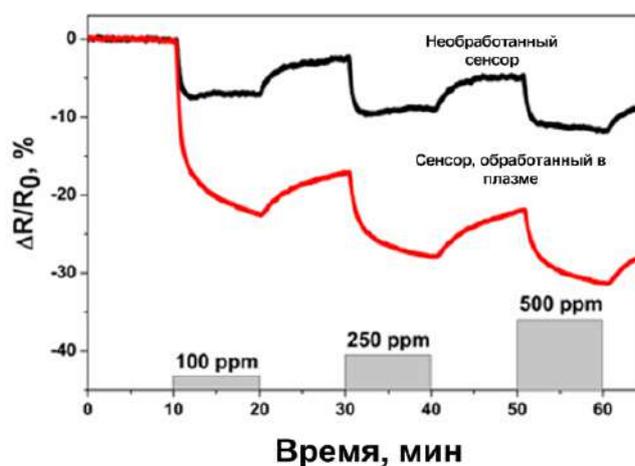


Рисунок 5.25 – Сравнение отклика исходного сенсора и сенсора, модифицированного в плазме при комнатной температуре

Полученный отклик был достаточно высоким по сравнению с данными, полученными на базе функционализированных МУНТ. Например, Lee и коллеги [314] создали газовый сенсор на базе полианилина и МУНТ, обработанных с помощью четырех различных методик (обработка в радиочастотной кислородной плазме, химическая модификация в 2М HNO_3 , смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (соотношение 1:3) и обработка в 10М KOH). Наибольший отклик был достигнут для системы на базе МУНТ, обработанных в плазме/полианилин и составил 8 % (для 100 ppm). Kim и коллеги [316] опубликовали семикратное увеличение чувствительности датчика на базе МУНТ, обработанных в кислородной плазме и полианилина, по сравнению с исходной системой МУНТ/полианилин с максимальным значением 1,6% по отношению к 100 ppm NH_3 .

Если рассматривать механизм работы сенсора на базе углеродных наноматериалов в различной газовой атмосфере, то некоторые предположения представлены в работах [306,307,317]. Авторы сходятся во мнении, что если в МУНТ носителями заряда являются дырки, то они нейтрализуются электронами, которые материал получает при адсорбции аммиака, поскольку последний является электрон-донорным газом. Из полученных нами данных следует, что при контакте с газовой смесью воздух-аммиак, сопротивление сенсора снижается и этот эффект остается после плазменной обработки. В соответствии с этим, можно отнести полученный нами активный материал на базе углеродных наноструктур, обработанных в плазме, к металлическому типу, носителями заряда в котором являются электроны и при сорбции аммиака их концентрация растет и сопротивление закономерно падает.

Помимо проведения измерений при трех концентрациях 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm также были получены данные по изменению отклика газового сенсора в более широком диапазоне концентраций (рисунок 5.26а). Исходя из полученных данных, отклик газового сенсора резко возрастал (по степенному закону) в диапазоне 10–100 ppm и при превышении 100 ppm менялся медленно.

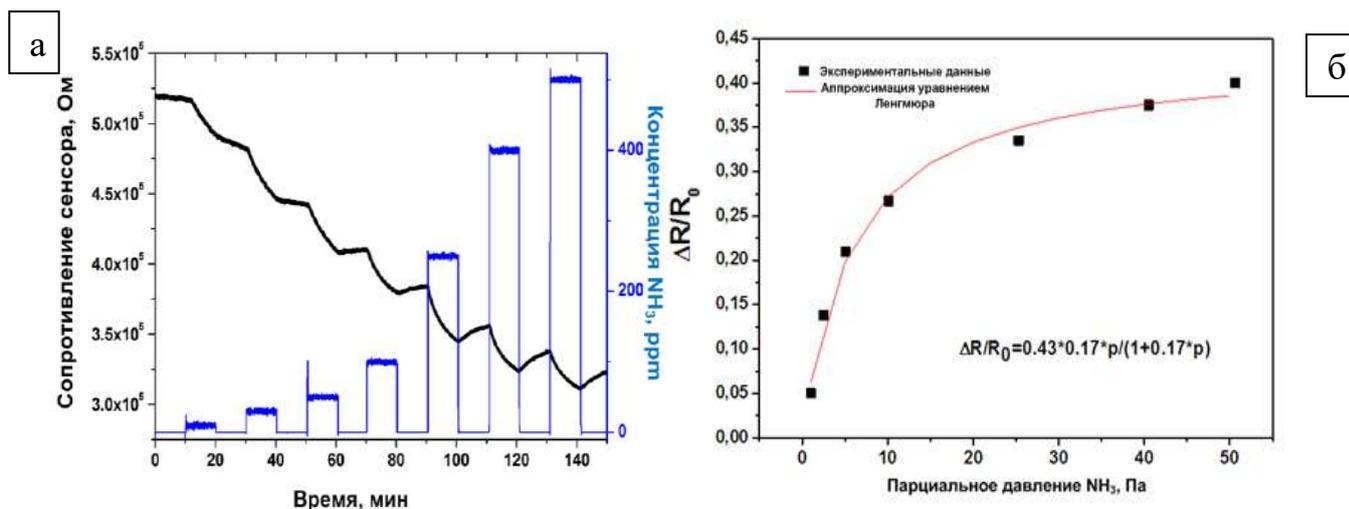


Рисунок 5.26 – Зависимость сопротивления сенсора от концентрации аммиака, измеренная при комнатной температуре (а). Данные концентрации взяты непосредственно из фактического расхода смеси воздух- NH_3 . Аппроксимация экспериментальных данных изотермой Ленгмюра (б)

Изотерму Ленгмюра часто используют для описания адсорбции аммиака на активном материале сенсора, но с учетом некоторых предположений: каждый активный центр сорбирует одну молекулу, все активные центры эквивалентны и между молекулами аммиака нет взаимодействия [318]. Константу адсорбционного взаимодействия можно определить с помощью изотермы Ленгмюра:

$$\theta = \theta_{\infty} \frac{Kp}{(1 + Kp)}, \quad (5.1)$$

где θ – доля центров адсорбции, занятых аммиаком (в предположении, что эта величина пропорциональна изменению электрического сопротивления);

θ_{∞} – суммарная концентрация центров адсорбции;

K – константа адсорбционного равновесия, Па^{-1} ;

p – парциальное давление аммиака в газовой смеси, Па.

Описание экспериментальных данных с помощью изотермы Ленгмюра было проведено с предположением, что концентрация центров адсорбции пропорциональна электрическому сопротивлению сенсора. В соответствии с данными аппроксимации (рисунок 5.26б) константа адсорбционного равновесия

составила $K=0,17 \text{ Па}^{-1}$, что достаточно близко к значению, опубликованному в работе [225]. Такие результаты свидетельствуют о физической природе адсорбции аммиака на активном материале сенсора, функционализированном в плазме.

Помимо отклика, важной характеристикой для сенсоров, работающих при комнатной температуре, является время отклика. Время отклика сенсора по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH_3 для необработанного образца составило 60 с, 72 с, 247 с, а для плазма-модифицированного сенсора составило 260 с, 312 с, 330 с, соответственно (рисунок 5.27). Как можно увидеть, время отклика сенсора растет при использовании плазменной функционализации. Вероятнее всего, это связано с формированием покрытия функциональными группами, которое препятствует проникновению молекул аммиака внутрь активного материала и создает своего рода барьер. С другой стороны, именно сенсор, обработанный в плазме, показывает экстремально высокий отклик по отношению к аммиаку. Относительная чувствительность сенсора может быть определена линейной аппроксимацией зависимости отклика от концентрации и для диапазона (линейный участок) 250–500 ppm составила 0,0144 %/ppm. Для более низких концентраций (10–100 ppm) – 0,229 %/ppm.

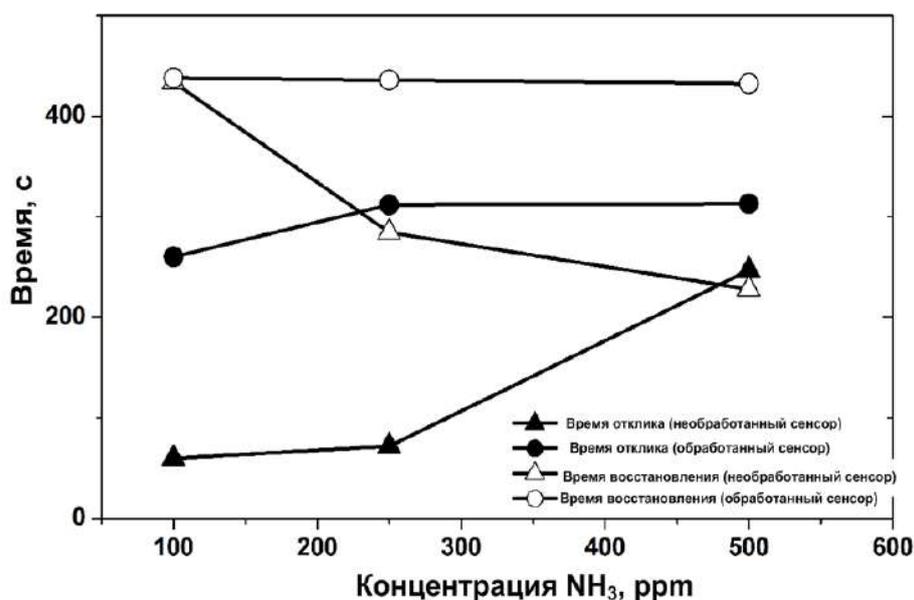


Рисунок 5.27 – Отклик сенсоров и время их восстановления при комнатной температуре

Резюмируя вышесказанное, стоит выделить следующее:

- Обработка МУНТ в кислородной плазме с последующей плазменной сополимеризацией МА и C_2H_2 показывает значительное увеличение отклика сенсора в широком диапазоне концентраций;
- Обработка в плазме приводит к формированию структур типа «ядро-оболочка», в которых наночастицы железа полностью покрыты углеродными слоями и непосредственно не контактируют с газовой фазой;
- Плазменная функционализация способствует осаждению кислородсодержащих функциональных групп на поверхности активного материала, и отклик сенсора увеличивается примерно в три раза по сравнению с исходным образцом и составляет 22,5 %, 27,9 % и 31,4 % по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH_3 , соответственно;
- По данным аппроксимации экспериментальных данных с помощью изотермы Ленгмюра, показана физическая природа адсорбции NH_3 поверхностью функционализированного углеродного наноструктурированного активного материала.

5.3 Газовые сенсоры на базе оксида графита

5.3.1 Исследование свойств оксида графита, используемого в качестве активного материала газовых сенсоров

На рисунке 5.28 показаны РЭМ-микрофотографии образца ОГ, используемого в качестве активного материала. Оксид графита представлен шероховатыми частицами с размерами в несколько десятков мкм, что определялось размером частиц графита (фракция менее 100 мкм), используемого для получения оксида графита. Из микрофотографий видно, что интенсивная обработка графита в процессе синтеза ОГ приводила к увеличению дефектности материала и появлению пластинок ОГ на поверхности частиц (рисунок 5.28б,в).

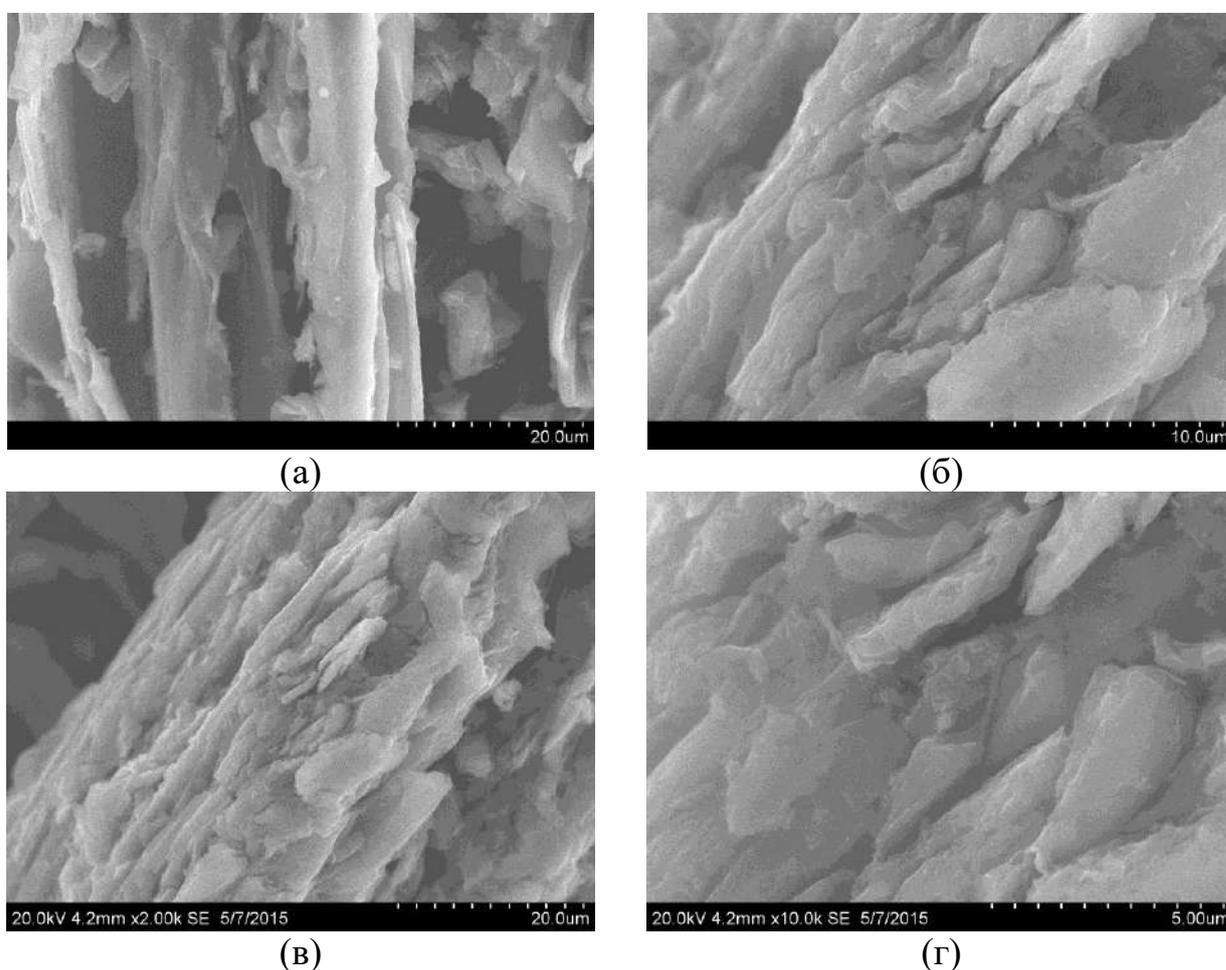


Рисунок 5.28 – РЭМ-микрофотографии образца ОГ, используемого в качестве активного материала

В соответствии с данными энергодисперсионной спектроскопии в образце присутствовали три элемента С (70,4 ат.%), О (22,5 ат.%) и S (7,1 ат.%).

Отношение С:О составляет 3,1 и подтверждает высокую концентрацию кислородсодержащих функциональных групп. При этом содержание серы достаточно высоко по сравнению с данными работ [219,319]. Обычно для ОГ это значение варьируется в диапазоне 1–3 ат.% или в некоторых случаях образцы ОГ совсем не содержат серу. Присутствие серы в образце может быть связано с S=O и S-O группами на поверхности ОГ. Следует отметить, что такие группы могут активно принимать участие в адсорбции аммиака. Данный эффект был обнаружен в работе [319].

Дифрактограмма ОГ показан на рисунке 5.29а. Стоит отметить, что в образце присутствует некоторое количество фазы графита $2\theta=26^\circ$. В области более низких углов присутствует пик $2\theta=11,3^\circ$ с межплоскостным расстоянием 7,87 Å, который принадлежит фазе оксида графита.

Если рассматривать диапазон температур, до которых может нагреваться оксид графита, то эта величина важна для создания сенсоров, работающих при повышенных температурах. Так, на рисунке 5.29б показаны ТГ/ДСК кривые образца при его нагреве в инертной среде. На ДСК-кривой присутствовал экзотермический пик в диапазоне 165–230°C (энтальпия процесса -244 Дж/г соответствует восстановлению оксида графита). Если рассматривать литературные данные, то энтальпия восстановления оксида графита варьируется в диапазоне от -78 до -652 Дж/г [320]. Поэтому можно отметить, что величина энтальпии сравнительно мала [321], что можно соотнести с присутствием фазы графита в материале, недостаточное формирование оксида графита в которой снижает энтальпию процесса разложения функциональных групп. С другой стороны это можно рассматривать, как достоинство, поскольку фаза графита увеличивает проводимость активного материала сенсора. При этом оксид графита высокой степени окисленности обладает высоким сопротивлением и является диэлектриком, что совершенно не подходит для функциональных приложений, включая создание газовых сенсоров.

Если рассматривать ТГ-кривую ОГ, то значительная потеря массы (10%) приходится на диапазон 165–230°C. Температура начала восстановления ОГ и

является предельным значением температуры, до которой можно использовать активный материал в газовых сенсорах. Однако потеря массы в результате удаления химически связанной воды начинается в районе 100–120°C, поэтому можно уверенно установить предельную температуру работы сенсора на базе ОГ – 100°C.

КР-спектры (рисунок 5.29в) показали присутствие двух интенсивных пиков D (1359 см⁻¹) и G (1593 см⁻¹), соответствующие рассеянию фононов на разупорядоченных и упорядоченных структурах графита [322]. Соотношение интенсивностей этих пиков I(D)/I(G), указывающее на дефектность материала составило 0,86, что подтверждает высокую дефектность материала. Данное значение близко к величине для сильно окисленного оксида графита [323,324].

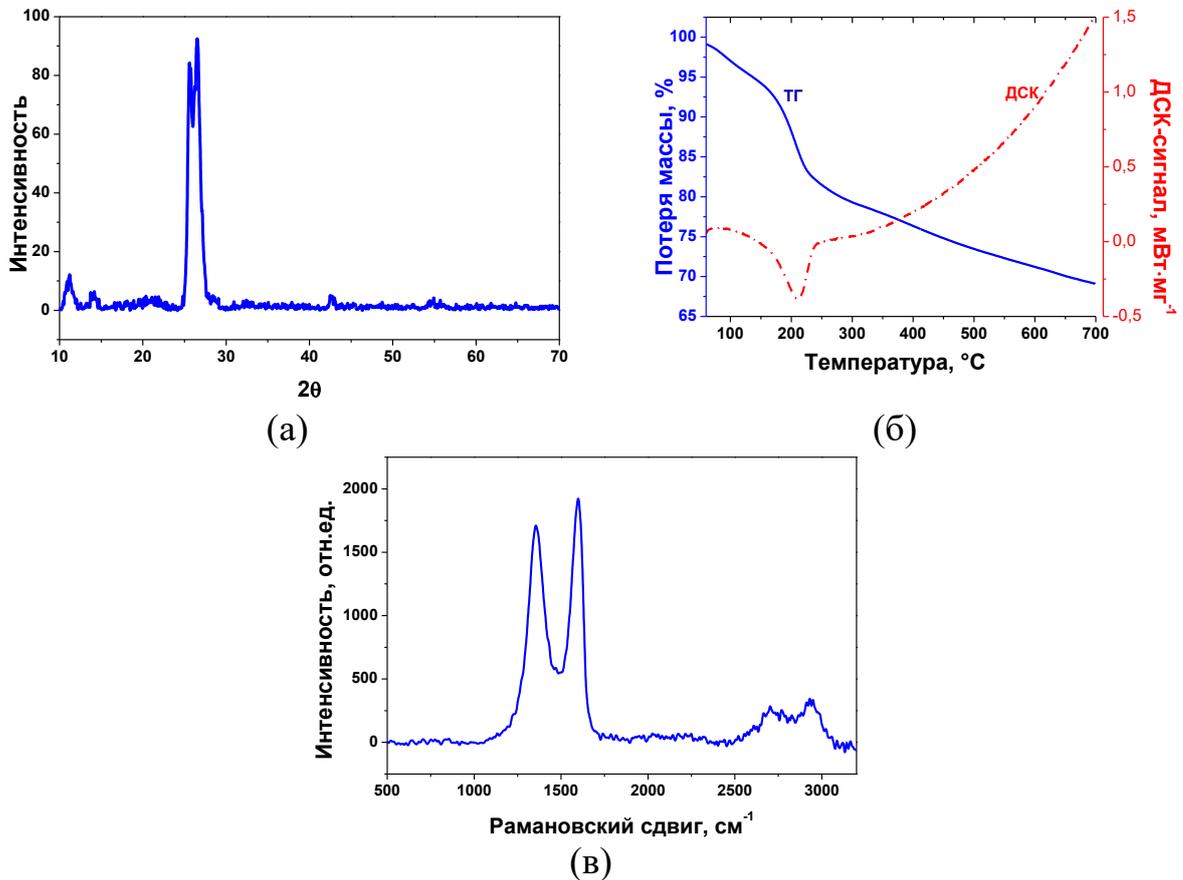


Рисунок 5.29 – Дифрактограмма (а), ТГ/ДСК-кривые (б) и КР-спектр (в) образца ОГ, используемого в качестве активного материала

5.3.2 Исследование характеристик газового сенсора на базе оксида графита

Сопротивление газового сенсора на базе оксида графита составило 7,2 кОм и возрастало в ходе контакта с аммиаком. На рисунке 5.30а показана зависимость отклика сенсора от концентрации аммиака (100–1000 ppm), измеренная в динамическом режиме постепенного повышения концентрации с циклами по 10 мин и временем восстановления сенсора 10 мин. Отклик сенсора варьировался в диапазоне от 2,5 до 10% в вышеуказанном диапазоне концентраций и низкой относительной влажности воздуха $\phi=3\%$. Сенсор показал относительно высокий отклик по сравнению с опубликованными данными. Например, в работе [316] авторы получили сенсор полианилин/МУНТ, и отклик этого сенсора, обработанного в кислородной плазме, составил 1,6% при 100 ppm NH_3 . Полученный сенсор показывает больший отклик по сравнению с сенсором на базе восстановленного оксида графена (5,5% при 200 ppm) [121]. Относительная чувствительность сенсора по линейной аппроксимации зависимости отклика от концентрации и для диапазона (линейный участок) 250–1000 ppm составила 0,00563 %/ppm, что несколько ниже (в ~ 3 раза) по сравнению с функционализированным материалом, исследуемым в предыдущем разделе 5.2.

Если рассматривать восстановление сенсора, то более слабое восстановление было достигнуто при малых концентрациях аммиака (например, 100 ppm). Рост концентрации приводил к улучшению восстановления сенсора. Аналогичный эффект был получен в работе [219], однако объяснение не было дано. Вероятнее всего, низкая концентрация аммиака (до ~ 100 ppm) приводит к образованию тонкого слоя молекул, адсорбированных на поверхности ОГ, большая часть из которых адсорбирована химически, в то время как концентрации 100–250 ppm и выше приводят к росту числа молекул, сорбированных физически, которые легко десорбируются с поверхности ОГ. Таким образом, существует некоторый баланс между аммиаком, сорбированным физически и химически.

Вольтамперные кривые, представленные на рисунке 5.30б, показывали линейную зависимость тока от напряжения в воздухе. Добавление аммиака в воздух вызывало изменение угла наклона характеристик, однако, форма кривых оставалась неизменной, показывающей типичный резистивный характер активного материала.

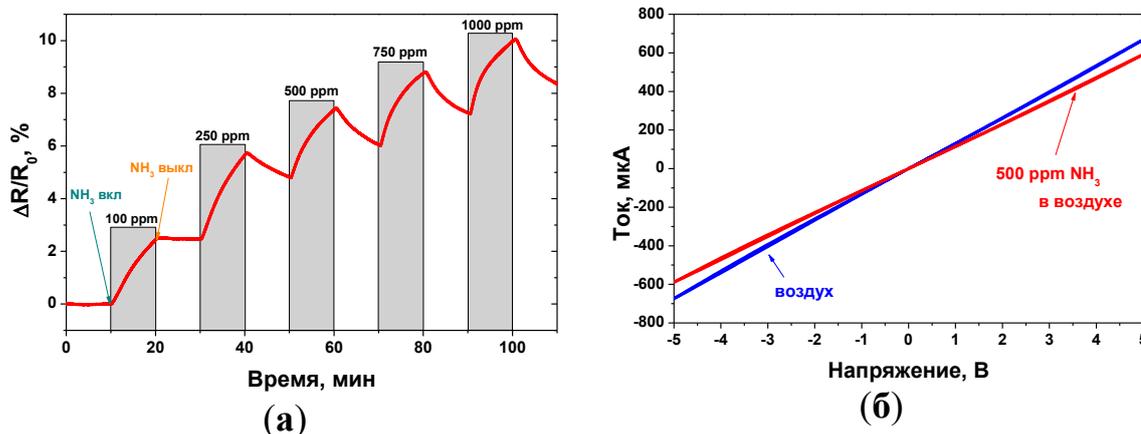


Рисунок 5.30 – Тестирование газовых сенсоров на базе ОГ: (а) отклик по отношению к аммиаку в диапазоне концентраций 100–1000 ppm; (б) вольтамперные кривые, измеренные в воздухе (синяя линия) и в среде воздуха с концентрацией аммиака 500 ppm (красная линия)

Одна из очень важных характеристик сенсоров – это отклик по отношению к тестируемому веществу в зависимости от относительной влажности воздуха. Увеличение относительной влажности воздуха приводило к росту отклика, что указывает роль увлажнения поверхности ОГ и изменение сорбционной активности по отношению к аммиаку (рисунок 5.31а). Отклик по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃ при $\phi=65\%$ составил 22,2%, 22,5%, 29,6%, соответственно. Увеличение отклика может быть связано с повышенной адсорбцией аммиака на увлажненной поверхности ОГ. Существует два различных механизма адсорбции аммиака в сухом и во влажном воздухе. В работах [311,319] авторы утверждают, что в сухом воздухе аммиак взаимодействует с сульфонными и карбоксильными группами с формированием аммонийных солей (NH₄⁺). В то время как во влажном воздухе химическое взаимодействие аммиака с функциональными группами менее активно и растворение аммиака в

адсорбированной на поверхности ОГ воде имеет место. Последнее подтверждается более сильным восстановлением сенсора во влажном воздухе. Таким образом, химическая сорбция аммиака приводит к тому, что его молекулы сложно удаляются с поверхности и таким образом, его восстановление после контакта с аммиаком ухудшается, при этом доминирование физической сорбции делает восстановление более эффективным. Следует отметить, что взаимодействие с аммиаком во влажном или сухом воздухе не меняет основной механизм изменения сопротивления сенсора при адсорбции аммиака, который заключается во взаимодействии электронов аммиака с дырками активного материала [185,224,325]. Таким образом, ОГ может быть рассмотрен, как полупроводник р-типа и адсорбция электрон-донорных соединений приводит к повышению сопротивления сенсора. Десорбция аммиака с поверхности ОГ позволяет многократно использовать сенсор и для этого могут использоваться нагревание [209], ИК-излучение [310] и другие подходы.

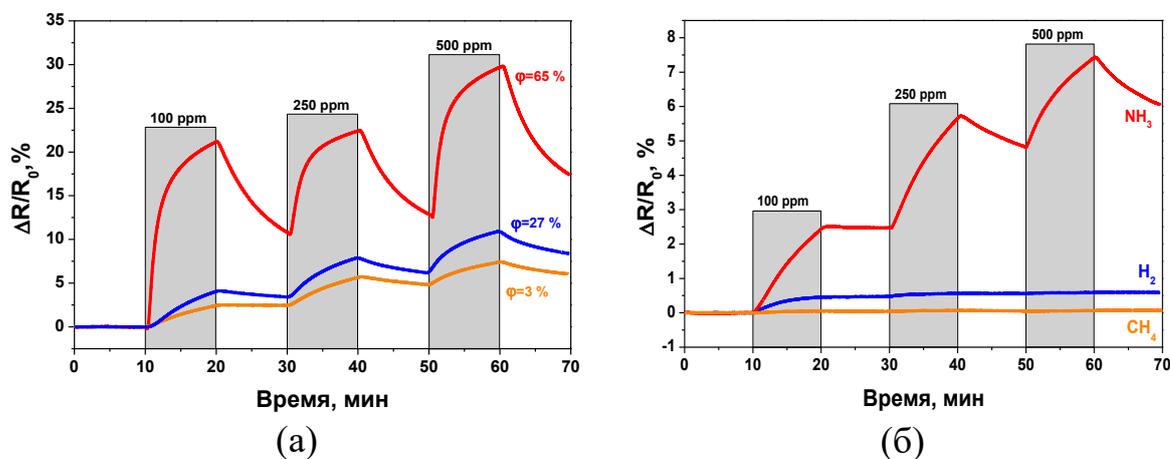


Рисунок 5.31 – Отклик газового сенсора на базе ОГ при различной относительной влажности воздуха (а) и по отношению к ряду газов (измерение проводилось в сухом воздухе с относительной влажностью $\phi=3\%$)

Помимо поведения отклика газового сенсора при повышенной влажности воздуха, также важно оценить селективность сенсора по отношению к другим газам. Полученные результаты показывают значительно более высокий отклик по отношению к аммиаку по сравнению с другими газами, такими как CH_4 и H_2 (рисунок 5.31б). Таким образом, адсорбция данных газов значительно ниже по

сравнению с аммиаком. Можно предположить, что отклик сенсора по отношению к аммиаку будет также выше по сравнению с другими углеводородами ряда C_1-C_4 . Полученные результаты говорят о высокой эффективности использования данного сенсора для определения утечек аммиака в холодильных установках, определения аммиака в промышленных газах (воздух, азот, углеводороды). Помимо этого можно отметить, что сенсор можно потенциально использовать для оценки содержания аммиака в выдыхаемом человеком воздухе. Такие сенсоры позволят оценивать изменения в организме человека.

Результаты, полученные на сенсоре на базе оксида графита, указывают на достаточно высокую эффективность таких сенсоров. В таблице 5.7 показано сравнение характеристик данного сенсора с опубликованными данными.

Таблица 5.7 – Показатели сенсора аммиака на базе ОГ по сравнению с литературными данными отклика других сенсоров.

Тип активного материала	Концентрация NH_3 , ppm	Отклик сенсора, %	Относительная влажность воздуха ф, %	Рабочая температура сенсора, °C	Ссылка
ОГ	500	30	65	25	Данная работа
Одностенные углеродные нанотрубки	62,5	3	56	25	[317]
Одностенные углеродные нанотрубки	100	6	80	25	[188]
Фторированный графен	10000	10,2	-	25	[225]
CVD графен, декорированный Ag наночастицами	500	12,5	80	25	[326]
		16	100	25	
Восстановленный оксид графена, декорированный TiO_2 микросферами	30	3,2	89	20	[327]
	30	3,5	17.8	22	

Заключение к главе 5

Исходя из результатов, представленных в главе 5 можно сделать следующие выводы:

1. Были созданы активные слои для газовых сенсоров аммиака на базе МУНТ, полученные разложением C_2H_4 на наночастицах Fe непосредственно на Si/SiO₂ подложке. Было установлено, что наиболее высокий отклик по отношению к аммиаку показывают активные слои МУНТ, полученные при 600°C с использованием продолжительностей роста нанотрубок 10–40 мин, что связано с формированием проводящей сети с относительно малым числом контактов.

2. Было показано, что повышение температуры работы газового сенсора на базе МУНТ приводит к снижению сопротивления и его отклика, что связано с доминированием процессов десорбции. Повышение относительной влажности воздуха приводило к снижению электрического сопротивления и отклика МУНТ по отношению к аммиаку.

3. Было установлено, что обработка МУНТ в кислородной плазме с последующей плазменной сополимеризацией МА и C_2H_2 показывает значительное увеличение отклика сенсора в широком диапазоне концентраций аммиака. Плазменная функционализация способствует осаждению кислородсодержащих функциональных групп на поверхности активного материала, и отклик сенсора увеличивается примерно в три раза по сравнению с исходным образцом и составляет 22,5 %, 27,9 % и 31,4 % по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃.

4. Нанесение плазменного полимера при обработке МУНТ сополимеризацией малеинового ангидрида и C_2H_2 показывает рост количества поверхностных функциональных групп и повышение отклика в диапазоне продолжительностей обработки 2–5 мин.

5. Было показано, что обработка МУНТ в кислородной плазме с последующей плазменной сополимеризацией малеинового ангидрида и C_2H_2 приводит к формированию структур типа «ядро-оболочка», в которых

наночастицы железа полностью покрыты углеродными слоями и непосредственно не контактируют с газовой фазой. По данным аппроксимации экспериментальных данных с помощью изотермы Ленгмюра, показана физическая природа адсорбции NH_3 поверхностью функционализированного углеродного наноструктурированного активного материала структуры «ядро-оболочка».

6. Была показана принципиальная возможность создания газового сенсора аммиака на базе оксида графита, работающего при комнатной температуре, который в силу наличия большого количества кислородсодержащих функциональных групп показал высокую сорбционную активность.

7. Было обнаружено, что в отличие от активных слоев МУНТ, оксид графита показывает повышенный отклик при увеличении относительной влажности воздуха, что связано с растворением аммиака в поверхностной пленке воды активно поглощаемой материалом.

Заключение

На основании исследований, проведенных автором в данной диссертационной работе разработаны научные основы синтеза и модификации нановолокнистых углеродных материалов и графитоподобных материалов для функциональных приложений, что позволяет в значительной степени управлять содержанием поверхностных функциональных групп, степенью графитации, отношением С:О, выходом и другими физико-химическими характеристиками. Результаты, представленные в данной работе, имеют большое значение для развития химической технологии углеродных материалов, включая разработку новых углеродных наноматериалов функционального назначения.

Можно сформулировать следующие выводы:

1. Установлено, что модификация углеродных нановолокон с помощью высокоэнергетического измельчения и высокотемпературного воздействия позволяет модифицировать текстурные, поверхностные и морфологические свойства материала и электрофизические свойства эпоксидных композитов на их основе. Определено, что, графитация, как способ обработки углеродного наполнителя, приводит к снижению электрофизических свойств эпоксидных композитов независимо от продолжительности обработки и температуры, а также структуры УНВ и их текстурных характеристик. Показано, что добавление нановолокнистого углеродного наполнителя в эпоксидную матрицу, который подвергали механической активации, приводит к повышению электрофизических свойств композиции.

2. Были проанализированы уравнения, позволяющие описывать электрофизические свойства эпоксидных композитов с добавлением УНВ (структура «вложенных конусов»). Для описания таких свойств было предложено модифицированное обобщенное правило смесей, которое показало высокую точность описания экспериментальных данных.

3. Установлено, что использование термически обработанных МУНТ в качестве наполнителя электретирированных эпоксидных композиций вызывает повышение напряженности электростатического поля и эффективной

поверхностной плотности заряда при содержании МУНТ выше 0,08 масс.%. Впервые было показано, что при использовании МУНТ в реакции выделения водорода (hydrogen evolution reaction) наилучшими электрохимическими характеристиками обладают термически обработанные МУНТ, что можно отнести к повышенной способности принимать электроны в разрядных реакциях. Было показано, что термически обработанные МУНТ являются хорошей основой для нанесения Pt и композиция Pt-МУНТ позволила достичь наилучших характеристики в реакции выделения водорода.

4. Разработан модифицированный метод синтеза оксида графита на базе метода Хаммерса. Показано, что использование предварительной выдержки графита в системе $\text{NaNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ не приводит к значительному росту степени окисленности материала. При этом важным параметром синтеза является соотношение взятых реагентов по отношению к количеству исходного графита, снижение количества которых по отношению к последнему сильнее отражается на содержании лактонных групп. Показано, что повышение количества данных групп может быть достигнуто заменой льда на пероксид водорода, вводимый в систему в замороженном виде. Впервые с помощью метода отбора проб был проведен анализ динамики синтеза оксида графита по модифицированному методу Хаммерса. Показано, что наиболее интенсивное образование функциональных групп имеет место на этапах добавления воды и пероксида водорода. Определено, что наиболее интенсивный рост количества C–O и C=O групп на стадии введения пероксида водорода в реакционную смесь, в то время, как наиболее интенсивное образование карбоксильных групп наблюдается на стадии введения воды.

9. Впервые методом направленного планирования эксперимента были установлены регрессионные уравнения, связывающие основные параметры получения восстановленного оксида графита и его выход, а также насыпную плотность. Было установлено, что область параметры синтеза, обеспечивающие наиболее оптимальное получение восстановленного оксида графита методом программируемого нагрева, являются следующими: скорость нагрева 10–

15°C/мин, температура нагрева 250–300°C, продолжительность выдержки 5–30 мин.

5. Установлено, что наибольшей удельной площадью поверхности обладают восстановленные оксиды графита, полученные из оксидов графита с большим отношением С:О.

6. Установлено, что обработка графитовых нанопластинок в 1–5М растворах азотной кислоты приводит к существенному повышению удельной емкости материалов в суперконденсаторах. Было показано, что низкотемпературный нагрев интеркалированного графита (скорость нагрева 20°C/мин) до 400°C позволяет получить пористый терморасширенный графит с текстурными характеристиками выше по сравнению с термоударом.

7. Разработаны способы синтеза и нанесения активных слоев для газовых сенсоров аммиака на базе МУНТ, полученных разложением C_2H_4 на наночастицах Fe непосредственно на Si/SiO₂ подложке. Установлено, что наиболее высокий отклик по отношению к аммиаку показывают активные слои МУНТ, полученные при 600°C с использованием продолжительностей роста нанотрубок 10–40 мин, что связано с формированием проводящих сетей с относительно малым числом контактов. Показано, что повышение температуры работы газового сенсора на базе МУНТ приводит к снижению сопротивления и его отклика, а повышение относительной влажности воздуха приводит к снижению электрического сопротивления и отклика МУНТ по отношению к аммиаку.

8. Впервые установлено, что обработка МУНТ в кислородной плазме с последующей плазменной сополимеризацией МА и C_2H_2 показывает значительное увеличение отклика газового сенсора в широком диапазоне концентраций аммиака. Плазменная функционализация способствует осаждению кислородсодержащих функциональных групп на поверхности активного материала, и отклик сенсора значительно увеличивается по сравнению с исходным образцов и составляет 22,5 %, 27,9 % и 31,4 % по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃. Показано, что обработка МУНТ в кислородной

плазме с последующей плазменной сополимеризацией малеинового ангидрида и C_2H_2 приводит к формированию структур типа «ядро-оболочка». Показана физическая природа адсорбции NH_3 поверхностью функционализированного углеродного наноструктурированного активного материала структуры «ядро-оболочка».

9. Показана принципиальная возможность создания газового сенсора аммиака на базе оксида графита, работающего при комнатной температуре, который в силу наличия большого количества кислородсодержащих функциональных групп показывает высокую сорбционную активность.

10. В качестве рекомендаций к применению результатов диссертации можно предложить использовать данные изменения выхода, насыпной плотности, удельной емкости восстановленных оксидов графита в зависимости от параметров их получения, полученные впервые для создания производства восстановленных оксидов графита для функциональных приложений. Стоит рекомендовать использовать новые методики получения оксидов графита для применения их в производстве, а именно для сокращения времени синтеза, снижения расхода реагентов и получения материала определенной степени окисленности. Дальнейшее развитие результатов диссертации в части исследования динамики синтеза оксидов графита может привести к созданию новых способов интенсификации процессов их получения.

Список сокращений

- АС – переменный ток;
- ALD – atomic layer deposition (атомно-слоевое осаждение);
- CVD – chemical vapor deposition (осаждение из газовой фазы);
- DC – постоянный ток;
- f (подстрочный) – наполнитель;
- m (подстрочный) – матрица;
- ВОГ – восстановленный оксид графита;
- ГНП – графитовые нанопластины;
- ДМФА – диметилформамид;
- ИСГ – интеркалированные соединения графита;
- МА – малеиновый ангидрид;
- МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки;
- НУМ – нановолокнистые углеродные материалы;
- ОГ – оксид графита;
- ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки;
- ТРГ – терморасширенный графит;
- УНВ – углеродные нановолокна;
- УНМ – углеродные наноматериалы;
- УНТ – углеродные нанотрубки;
- ЭС – эпоксидная смола.

Методы исследований

- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
- БЭТ – теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера;
- ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
- ИК – инфракрасная Фурье (спектроскопия);
- КР – комбинационное рассеяние света;
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия;
РЭМ – растровая электронная микроскопия;
ТГ – термогравиметрия (термогравиметрический анализ);
ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия.

Обозначения физических величин

f – частота, Гц;

p – массовая концентрация наполнителя, %;

$\operatorname{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь;

ε – диэлектрическая проницаемость;

σ – электрическая проводимость, См/м;

ω – угловая частота, рад/с;

ϕ – объемная доля наполнителя;

Φ – фактор формы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kuvshinov G.G. Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment / G. G. Kuvshinov, I. S. Chukanov, Y. L. Krutskii, V. V. Ochkov, V. I. Zaikovskii, D. G. Kuvshinov // *Carbon N. Y.* – 2009. – Vol. 47. – № 1. – P. 215–225.
2. Ermakova M.A. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts / M. A. Ermakova, D. Yu Ermakov, G. G. Kuvshinov // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – Vol. 201. – № 1. – P. 61–70.
3. Kuvshinov G.G. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition / G. G. Kuvshinov, Yu. I. Mogilnykh, D. G. Kuvshinov, D. Yu. Yermakov, M. A. Yermakova, A. N. Salanov, N. A. Rudina // *Carbon N. Y.* – 1999. – Vol. 37. – № 8. – P. 1239–1246.
4. Baughman R.H. Carbon nanotubes – the route toward applications / R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer // *Science.* – 2002. – Vol. 297. – P. 787–792.
5. Allaedini G. Bulk production of bamboo-shaped multi-walled carbon nanotubes via catalytic decomposition of methane over tri-metallic Ni.Co.Fe catalyst / G. Allaedini, S. M. Tasirin, P. Aminayi, Z. Yaakob, M. Z. M. Talib // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2015. – Vol. 116. – № 2. – P. 385–396.
6. Sarkar S. Effect of heat treatment on morphology and thermal decomposition kinetics of multiwalled carbon nanotubes / S. Sarkar, P. Kr Das, S. Bysakh // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 125. – № 1–2. – P. 161–167.
7. Popov M. V. Production of hydrogen and carbon nanofibers by the catalytic decomposition of methane over Ni-containing catalysts / M. V. Popov, P. B. Kurmashov, A. G. Bannov // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2021. - Vol. 1942 : New materials and advanced technologies : 6 interdisciplinary sci. forum with intern. participation (NMAT 2020), Moscow, 23–27 Nov. 2020. – Art. 012038 (4 p.).
8. Kuznetsov V.L. Raman spectra for characterization of defective CVD

multi-walled carbon nanotubes / V. L. Kuznetsov, S. N. Bokova-Sirosh, S. I. Moseenkov, A. V. Ishchenko, D. V. Krasnikov, M. A. Kazakova, A. I. Romanenko, E. N. Tkachev, E. D. Obraztsova // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2014. – Vol. 251. – № 12. – P. 2444–2450.

9. Krasnikov D. V. Influence of the Growth Temperature on the Defective Structure of the Multi-Walled Carbon Nanotubes / D. V. Krasnikov, S. N. Bokova-Sirosh, T-O. Tsendsuren, A. I. Romanenko, E. D. Obraztsova, V. A. Volodin, V. L. Kuznetsov // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2018. – Vol. 255. – № 1. – P. 1–6.

10. Van Hattum F. W. J. The effect of morphology on the properties of vapour-grown carbon fibres / F. W. J. Van Hattum, Ph. Serp, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo // *Carbon N. Y.* – 1997. – Vol. 35. – P. 860–863.

11. Ermakova M.A. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments / M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, A. L. Chuvilin, G. G. Kuvshinov // *J. Catal.* – 2001. – Vol. 201. – № 2. – P. 183–197.

12. Zavarukhin S.G. Mathematical modeling of the continuous process for synthesis of nanofibrous carbon in a moving catalyst bed reactor with recirculating gas flow / S. G. Zavarukhin, G. G. Kuvshinov // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol. 137. – № 3. – P. 681–685.

13. Dunens O. M. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes on “red mud” catalysts / O. M. Dunens, K. J. MacKenzie, A. T. Harris // *Carbon N. Y.* – 2010. – Vol. 48. – № 8. – P. 2375–2377.

14. Oliveira A. A. S. Production of nanostructured magnetic composites based on Fe₀ nuclei coated with carbon nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol / A. A. S. Oliveira, J. C. Tristão, J. D. Ardisson, A. Dias, R. M. Lago // *Appl. Catal. B Environ.* – 2011. – Vol. 105. – № 1–2. – P. 163–170.

15. Gu H. The carbon deposits formed by reaction of a series of red mud samples with methanol / H. Gu, J. S. J. Hargreaves, A. R. McFarlane, G. MacKinnon // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry.* – 2016. – Vol. 6. – № 52. – P. 46421–46426.

16. Kenzhin R. M. Synthesis of carbon nanofibers by catalytic CVD of chlorobenzene over bulk nickel alloy / R. M. Kenzhin, Y. I. Bauman, A. M. Volodin, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.* – 2018. – Vol. 427. – P. 505–510.
17. Bauman Y. I. Kinetic features of the carbon erosion of a bulk NiCr alloy during the catalytic decomposition of 1,2-dichloroethane / Yu I. Bauman, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin, A. N. Serkova, A. A. Gromov // *Kinet. Catal.* – 2017. – Vol. 58. – № 4. – P. 448–454.
18. Kenzhin R. M. Interaction of bulk nickel and nichrome with halogenated butanes / R. M. Kenzhin, Y. I. Bauman, A. M. Volodin, I. V. Mishakov, A. A. Vedyagin // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2017. – Vol. 122. – № 2. – P. 1203–1212.
19. Bauman Y. I. Carbon Erosion of FeCrAl Bulk Alloy by Chlorinated Hydrocarbons / Yu I. Bauman, A. A. Vedyagin, I. V. Mishakov // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2016. – Vol. 52. – № 2. – P. 309–315.
20. Bauman Y. I. Catalytic conversion of 1,2-dichloroethane over Ni-Pd system into filamentous carbon material / Y. I. Bauman, Y. V. Shorstkaya, I. V. Mishakov, P. E. Plyusnin, Y. V. Shubin, D. V. Korneev, V. O. Stoyanovskii, A. A. Vedyagin // *Catal. Today.* – 2017. – Vol. 293–294. – P. 23–32.
21. Chesnokov V. V. Nature of active palladium sites on nitrogen doped carbon nanofibers in selective hydrogenation of acetylene / V. V. Chesnokov, V. V. Kriventsov, S. E. Malykhin, D. A. Svintsitskiy, O. Yu. Podyacheva, A. S. Lisitsyn, R. M. Richards // *Diam. Relat. Mater.* – 2018. – Vol. 89. – P. 67–73.
22. Podyacheva O. Y. Highly Stable Single-Atom Catalyst with Ionic Pd Active Sites Supported on N-Doped Carbon Nanotubes for Formic Acid Decomposition / Olga Y. Podyacheva, D. A. Bulushev, A. N. Suboch, D. A. Svintsitskiy, A. S. Lisitsyn, E. Modin, A. Chuvilin, E. Y. Gerasimov, V. I. Sobolev, V. N. Parmon // *ChemSusChem.* – 2018. – Vol. 11. – № 21. – P. 3724–3727.
23. Podyacheva O. Nitrogen doped carbon nanotubes and nanofibers for green hydrogen production: Similarities in the nature of nitrogen species, metal–nitrogen interaction, and catalytic properties / O. Podyacheva, A. Lisitsyn, L. Kibis, A. Boronin,

O. Stonkus, V. Zaikovskii, A. Suboch, V. Sobolev, V. Parmon // *Energies*. – 2019. – Vol. 12. – № 20. – P. 3976

24. Matus E. V. Beneficial role of the nitrogen-doped carbon nanotubes in the synthesis of the active palladium supported catalyst / E. V. Matus, A. N. Suboch, A. S. Lisitsyn, D. A. Svintsitskiy, E. Modin, A. Chuvilin, Z. R. Ismagilov, O. Yu. Podyacheva // *Diam. Relat. Mater.* – 2019. – Vol. 98. – P. 107484.

25. Villalpando-Páezab F. Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes / F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martinez, H. Terrones, M. Terrones // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 386. – № 1–3. – P. 137–143.

26. Xu Y. Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries / Y. Xu, C. Zhang, M. Zhou, Q. Fu, C. Zhao, M. Wu, Y. Lei // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9. – № 1.

27. Chen L. Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors / L. Chen, X. Zhang, H. Liang, M. Kong, Q. Guan, P. Chen, Z. Wu, S. Yu // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 8. – P. 7092–7102.

28. Чуканов И. С. Влияние высокотемпературной обработки на свойства нановолокнистых углеродных материалов / И. С. Чуканов, Д. Г. Кувшинов, Ю. Л. Крутский, В.В. Очков, Г. Г. Кувшинов // *Известия ВолгГТУ. Серия Реология. Процессы и аппараты химической технологии*. – 2007. – №11(37). – С. 75-77.

29. Endo M. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) - Basic properties and their battery applications / M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M. S. Dresselhaus // *Carbon N. Y.* – 2001. – Vol. 39. – № 9. – P. 1287–1297.

30. Bom D. Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: Evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry / D. Bom, R. Andrews, D. Jacques, J. Anthony, B. Chen, M. S. Meier, J. P. Selegue // *Nano Lett.* – 2002. – Vol. 2. – № 6. – P. 615–619.

31. Friedman H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics

from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic / H. L. Friedman // *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* – 2007. – Vol. 6. – № 1. – P. 183–195.

32. Mothé C. G. Study of kinetic parameters of thermal decomposition of bagasse and sugarcane straw using Friedman and Ozawa-Flynn-Wall isoconversional methods / C. G. Mothé, I. C. De Miranda // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* – 2013. – Vol. 113. – № 2. – P. 497–505.

33. Garcia A. B. The graphitization of carbon nanofibers produced by the catalytic decomposition of natural gas / A. B. Garcia, A. B. Garcia, I. Cameán, I. Suelves, J. L. Pinilla, M. J. Lázaro, J. M. Palacios, R. Moliner // *Carbon N. Y.* – 2009. – Vol. 47. – № 11. – P. 2563–2570.

34. Lafdi K. Effect of carbon nanofiber heat treatment on physical properties of polymeric nanocomposites - Part i / K. Lafdi, W. Fox, M. Matzek, E. Yildiz // *J. Nanomater.* – 2007. – Vol. 2007.

35. Huang J. Y. Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling / J. Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 303. – № 1–2. – P. 130–134.

36. Disma F. Effect of mechanical grinding on the lithium intercalation process in graphites and soft carbons / F. Disma, L. Aymard, L. Dupont, J.-M. Tarascon // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – Vol. 143. – № 12. – P. 3959–3972.

37. Zapata-Massot C. Effect of ball milling in a tumbling ball mill on the properties of multi-wall carbon nanotubes / C. Zapata-Massot, N. Le Bolay // *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* – 2008. – Vol. 47. – № 8. – P. 1350–1356.

38. Rubio N. Ball-milling modification of single-walled carbon nanotubes: Purification, cutting, and functionalization / N. Rubio, C. Fabbro, M. A. Herrero, A. de la Hoz, M. Meneghetti, J. L. G. Fierro, M. Prato, E. Vázquez // *Small.* – 2011. – Vol. 7. – № 5. – P. 665–674.

39. Zhang Z. Improve the field emission uniformity of carbon nanotubes treated by ball-milling process / Z. Zhang, Z. Sun, Y. Chen // *Appl. Surf. Sci.* 2007. – Vol. 253. – № 6. – P. 3292–3297.

40. Papp I. Z. Effect of planetary ball milling process parameters on the

nitrogen adsorption properties of multiwall carbon nanotubes / I. Zita Papp, G. Kozma, R. Puskas, T. Simon, Z. Konya, A. Kukovecz // *Adsorption*. – 2013. – Vol. 19. – № 2–4. – P. 687–694.

41. Ghose S. High temperature resin/carbon nanotube composite fabrication / S. Ghose, K. A. Watson, K. J. Sun, J. M. Criss, E. J. Siochi, J. W. Connell // *Compos. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 66. – № 13. – P. 1995–2002.

42. Singh S. Characterisation of multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy resin composites / S. Singh, V. K. Srivastava, R. Prakash // *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. – 2013. – Vol. 29. – № 9. – P. 1130–1134.

43. Kozma G. Experimental validation of the Burgio-Rojac model of planetary ball milling by the length control of multiwall carbon nanotubes / G. Kozma, R. Puskás, I. Z. Papp, P. Bélteky, Z. Kónya, Á. Kukovecz // *Carbon N. Y.* – 2016. – Vol. 105. – P. 615–621.

44. Mishra K. Effect of APTMS modification on multiwall carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites / K. Mishra, R. P. Singh // *Compos. Part B Eng.* – 2019. – Vol. 162. – № June 2018. – P. 425–432.

45. Song Y. Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold / Y. Song, T. W. Noh, S. I. Lee, J. R. Gaines // *Phys. Rev. B*. – 1986. – Vol. 33. – № 2. – P. 904–908.

46. Connor M. T. Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites / M. T. Connor, S. Roy, T. A. Ezquerra, F. J. Baltá Calleja // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 1998. – Vol. 57. – № 4. – P. 2286–2294.

47. Allaoui A. The electronic transport properties and microstructure of carbon nanofiber/epoxy composites / A. Allaoui, S. V. Hoa, M. D. Pugh // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 68. – № 2. – P. 410–416.

48. Kirkpatrick S. Percolation and conduction / S. Kirkpatrick // *Rev. Mod. Phys.* – 1973. – Vol. 45. – P. 574–588.

49. Landauer R. The electrical resistance of binary metallic mixtures / R. Landauer // *J. Appl. Phys.* – 1952. – Vol. 23. – № 7. – P. 779–784.

50. McLachlan D. S. Electrical resistivity of composites / D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 73. – P. 2187–2203.
51. Wu J. Scaling behavior of the complex conductivity of graphite-boron nitride percolation systems / J. Wu, D. S. McLachlan // *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.* – 1998. – Vol. 500. – № 22. – P. 351–356.
52. Heiss W. Higher-order effects in the dielectric constant of percolative metal-insulator systems above the critical point / W. Heiss, D. McLachlan, C. Chiteme // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2000. – Vol. 62. – № 7. – P. 4196–4199.
53. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen / D. A. G. Bruggeman // *Ann. Phys.* – 1935. – № 24. – P. 636–679.
54. Baessler H. Space-charge-limited currents in tetracene single-crystals / H. Baessler, G. Herrmann, N. Riehl, G. Vaubel // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1969. – Vol. 30. – P. 1579–1585.
55. Heaney M. Complex ac conductivity of a carbon black composite as a function of frequency, composition, and temperature / M. Heaney // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 1999. – Vol. 60. – № 18. – P. 12746–12751.
56. Uvarov N.F. Estimation of composites conductivity using a general mixing rule / N. F. Uvarov // *Solid State Ionics.* – 2000. – Vol. 136–137. – P. 1267–1272.
57. Kim F. Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite / Franklin Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. J. Cote, K. Sohn, J. Huang // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – Vol. 20. – № 17. – P. 2867–2873.
58. Deemer E. M. Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors / E. M. Deemer, P. K. Paul, F. S. Manciu, C. E. Botez, D. R. Hodges, Z. Landis, T. Akter, E. Castro, R. R. Chianelli // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2017. – Vol. 224. – № May. – P. 150–157.
59. Chen X. Controlling the thickness of thermally expanded films of graphene oxide / X. Chen, W. Li, D. Luo, M. Huang, X. Wu, Y. Huang, S. H. Lee, X. Chen, R. S.

Ruoff // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11. – P. 665–674.

60. Tian Z. Facile electrochemical approach for the production of graphite oxide with tunable chemistry / Z. Tian, P. Yu, S. E. Lowe, A. G. Pandolfo, T. R. Gengenbach, K. M. Nairn, J. Song, X. Wang, Y. L. Zhong, D. Li // Carbon N. Y. – 2017. – Vol. 112. – P. 185–191.

61. Travlou N. A. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal / N. A. Travlou, G. Z. Kyzas, N. K. Lazaridis, E. A. Deliyanni // Chem. Eng. J. – 2013. – Vol. 217. – P. 256–265.

62. You S. Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide / S. You, S. M. Luzan, T. Szabó, A. V. Talyzin // Carbon N. Y. – 2013. – Vol. 52. – P. 171–180.

63. Dimiev A. M. Mechanism of the graphene oxide formation. The role of water, “reversibility” of the oxidation, and mobility of the C–O bonds / A. M. Dimiev, K. Shukhina, A. Khannanov // Carbon N. Y. – 2020. – Vol. 166. – P. 1–14.

64. Dimiev A. M. Mechanism of graphene oxide formation / A. M. Dimiev, J. M. Tour // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8. – № 3. – P. 3060–3068.

65. Kuila T. Chemical functionalization of graphene and its applications / T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee // Prog. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 57. – № 7. – P. 1061–1105.

66. Lee H. C. Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene / H. Cheun Lee, W-W. Liu, S-P. Chai, A. R. Mohamed, A. Aziz, C-S. Khe, N. M. S. Hidayah, U. Hashim // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – № 26. – P. 15644–15693.

67. Viculis L. M. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets / L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, R. B. Kaner // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol. 15. – № 9. – P. 974.

68. Bhuyan S. A. Synthesis of graphene / S. A. Bhuyan, N. Uddin, M. Islam, F. A. Bipasha, S. S. Hossain // Int. Nano Lett. – 2016. – Vol. 6. – № 2. – P. 65–83.

69. Hummers W. S. Jr. Preparation of graphitic oxide / Jr W. S. Hummers, R. E. Offeman // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – Vol. 80. – № 1937. – P. 1339.

70. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure / L. Staudenmaier // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* – 1898. – Vol. 31. – P. 1481–1487.
71. Brodie B. C. On the atomic weight of graphite / B. C. Brodie // *Philos. Trans. R. Soc. London.* – 1859. – Vol. 149. – № 9. – P. 249–259.
72. Guerrero-Contreras J. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method / J. Guerrero-Contreras, F. Caballero-Briones // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 153. – P. 209–220.
73. Никитёнок О. В. Оптимизация синтеза и получение различных типов оксидов графита / О. В. Никитёнок, А. Г. Баннов // *Наука. Технологии. Инновации* : сб. науч. тр. : в 9 ч., Новосибирск, 3–7 дек. 2018 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2018. – Ч. 3. – С. 80–82.
74. Bannov A. G. Synthesis and studies of properties of graphite oxide and thermally expanded graphite / A. G. Bannov, A. A. Timofeeva, V. V. Shinkarev, K. D. Dyukova, A. V. Ukhina, E. A. Maksimovskii, S. I. Yusin // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* – 2014. – Vol. 50. – № 2. – P. 183–190.
75. Yu H. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method / H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, R. Xing // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 36143.
76. Peng L. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide / L. Peng, Z. Xu, Z. Liu, Y. Wei, H. Sun, Z. Li, X. Zhao, C. Gao // *Nat. Commun.* – 2015. – Vol. 6. – P. 5716.
77. Marcano D. Improved synthesis of graphene oxide / D. Marcano, D. Kosynkin, J. Berlin // *ACS Nano.* – 2010. – Vol. 4. – № 8. – P. 4806–4814.
78. Botas C. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step / C. Botas, A. M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, R. Menéndez // *Carbon N. Y.* – 2013. – Vol. 63. – P. 576–578.
79. Park S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide / S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R. S. Ruoff // *Carbon N. Y.* – 2011. – Vol. 49. – № 9. – P. 3019–3023.

80. Gao X. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design / X. Gao, J. Jang, S. Nagase // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – № 2. – P. 832–842.
81. Saxena A. P. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-ionic liquid functionalized graphene/reduced graphene oxide nanostructures: Improved conduction and electrochromism / M. Deepa, A. G. Joshi, S. Bhandari, A. K. Srivastava // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – Vol. 3. – № 4. – P. 1115–1126.
82. Lee S. Synthesis and properties of thermally reduced graphene oxide/polyacrylonitrile composites / S. Lee, Y-J. Kim, D-H. Kim, B-C. Ku, H-I. Joh // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2012. – Vol. 73. – № 6. – P. 741–743.
83. Qui Y. Thermochemistry and kinetics of graphite oxide exothermic decomposition for safety in large-scale storage and processing / Y. Qui, F. Collin, R. H. Hurt, I. Kulaots // *Carbon N. Y.* – 2016. – Vol. 96. – P. 20–28.
84. Jung I. Reduction kinetics of graphene oxide determined by electrical transport measurements and temperature programmed desorption / I. Jung, D. A. Field, N. J. Clark, Y. Zhu, D. Yang, R. D. Piner, S. Stankovich, D. A. Dikin, H. Geisler, C. A. Ventrice Jr., R. S. Ruoff // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – Vol. 113. – № 43. – P. 18480–18486.
85. Boehm H. P. Surface chemical characterization of Carbons from Adsorption Studies / H. P. Boehm // *Adsorption by Carbons.* – 2008. – P. 301–327.
86. Park S. Chemical methods for the production of graphenes. / S. Park, R. S. Ruoff // *Nat. Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 4. – № 4. – P. 217–224.
87. Kang J. H. Hidden second oxidation step of Hummers method / J. H. Kang, T. Kim, J. Choi, J. Park, Y. S. Kim, M. S. Chang, H. J., K. T. Park, S. J. Yang, C. R. Park // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – № 3. – P. 756–764.
88. Bannov A. G. Synthesis dynamics of graphite oxide / A. G. Bannov, A. Manakhov, A. A. Shibaev, A. V. Ukhina, J. Polčák, E. A. Maksimovskii // *Thermochim. Acta.* – 2018. – Vol. 663. – P. 165–175.
89. Qiu Y. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications / Y. Qiu, F. Guo, R. Hurt, I. Kulaots // *Carbon N. Y.*

– 2014. – Vol. 72. – P. 215–223.

90. Talyzin A. V. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials / A. V. Talyzin, G. Merciera, A. Klechikov, M. Hedenström, D. Johnels, D. Wei, D. Cotton, A. Opitz, E. Moons // *Carbon N. Y.* – 2017. – Vol. 115. – P. 430–440.

91. Qiu Y. et al. Influence of external heating rate on the structure and porosity of thermally exfoliated graphite oxide / Y. Qiu, S. Moore, R. Hurt, I. Külaots // *Carbon N. Y.* – 2017. – Vol. 111. – P. 651–657.

92. Štengl V. et al. Blue and green luminescence of reduced graphene oxide quantum dots / V. Štengl, S. Barardjieva, J. Henych, K. Lang, M. Kormunda // *Carbon N. Y.* – 2013. – Vol. 63. – P. 537–546.

93. Bannov A. G. Synthesis of exfoliated graphite and its use as an electrode in supercapacitors / A. G. Bannov, S. I. Yusin, A. A. Timofeeva, K. D. Dyukova, A. V. Ukhina, E. A. Maksimovskii, M. V. Popov // *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* – 2016. – Vol. 52. – № 4.

94. Yin K. Thermodynamic and kinetic analysis of low-temperature thermal reduction of graphene oxide / K. Yin, H. Li, Y. Xia, H. Bi, J. Sun, Z. Liu, L. Sun // *Nano-Micro Lett.* – 2011. – Vol. 3. – № 1. – P. 51–55.

95. Lakhe P. Calorimetry of explosive thermal decomposition of graphite oxide / P. Lakhe, D. L. Kulhanek, W. Sun, B. Zhang, M. J. Green, M. S. Mannan // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – Vol. 366. – P. 275–281.

96. Shen Y. Revealing hidden endotherm of Hummers' graphene oxide during low-temperature thermal reduction / Y. Shen, V. Boffa, I. Corazzari, A. Qiao, H. Tao, Y. Yue // *Carbon N. Y.* – 2018. – Vol. 138. – P. 337–347.

97. Justh N. Thermal analysis of the improved Hummers' synthesis of graphene oxide / N. Justh, B. Berke, K. László, I. M. Szilágyi // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017.

98. Тимофеева А. А. Синтез и исследование характеристик терморасширенного графита / А. А. Тимофеева, С. И. Юсин // *Перспективы развития фундаментальных наук : 11 междунар. конф. студентов и молодых*

ученых, Томск, 22–25 апр. 2014 г. : сб. науч. тр. – Томск : Нац. исслед. Томский политехн. ун-т, 2014. – С. 983-985.

99. de Souza C. B. Evolution of dielectric properties of thermally reduced graphene oxide as a function of pyrolysis temperature / C. B. de Souza, M. A. Nakagawa, L. R. Vargasa, R. B. Hilário, A. G. D. Impère, J. T. Matsushima, S. F. Quirino, A. M. Gama, M. R. Baldan, E. S. Gonçalves // *Diam. Relat. Mater.* – 2019. – Vol. 93. – № November 2018. – P. 241–251.

100. Figueiredo J. L. The role of surface chemistry in catalysis with carbons / J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira // *Catal. Today.* – 2010. – Vol. 150. – № 1–2. – P. 2–7.

101. Menéndez J. A. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties / J. A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L. R. Radovis // *Langmuir.* – 1996. – Vol. 12. – № 18. – P. 4404–4410.

102. Chen C. M. Structural evolution during annealing of thermally reduced graphene nanosheets for application in supercapacitors / C. M. Chen, Q. Zhang, M-G. Yang, C-H. Huang, Y-G. Yang, M-Z. Wang // *Carbon N. Y.* – 2012. – Vol. 50. – № 10. – P. 3572–3584.

103. Zhang L. Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation / L. Zhang, J. Liang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Wang, Y. Chen // *Carbon N. Y.* – 2009. – Vol. 47. – № 14. – P. 3365–3368.

104. Larciprete R. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide / R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi, S. Lizzit // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – № 43. – P. 17315–17321.

105. Jankovský O. Thermal properties of graphite oxide, thermally reduced graphene and chemically reduced graphene / O. Jankovský, D. Sedmidubský, M. Lojka, Z. Sofer // *AIP Conf. Proc.* – 2017. – Vol. 1866. – p. 030004.

106. Pei S. The reduction of graphene oxide / S. Pei, H-m. Cheng // *Carbon N. Y.* – 2011. – Vol. 50. – № 9. – P. 3210–3228.

107. Becerril H. A. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors / H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z.

Bao, Y. Chen // *ACS Nano*. – 2008. – Vol. 2. – № 3. – P. 463–470.

108. Wang X. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells / X. Wang, L. Zhi, K. Müllen // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – № 1. – P. 323–327.

109. McAllister M. J. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite / M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson // *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19. – № 18. – P. 4396–4404.

110. Tiwari S. K. A time efficient reduction strategy for bulk production of reduced graphene oxide using selenium powder as a reducing agent / S. K. Tiwari, A. Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari, G. C. Nayak // *J. Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 51. – № 13. – P. 6156–6165.

111. Mattevi C. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films / C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – Vol. 19. – № 16. – P. 2577–2583.

112. McLachlan D. S. AC and DC percolative conductivity of single wall carbon nanotube polymer composites / D. S. McLachlan, C. Chiteme, C. Park, K. E. Wise, S. E. Lowther, P. T. Lillehei, E. J. Siochi, J. S. Harrison // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 2005. – Vol. 43. – № 22. – P. 3273–3287.

113. Niftaliyeva A. Chemical synthesis of single-layer graphene by using ball milling compared with NaBH₄ and hydroquinone reductants / A. Niftaliyeva, E. Pehlivan, S. Polat, A. Avci // *Micro Nano Lett.* – 2018. – Vol. 13. – № 10. – P. 1412–1416.

114. Zhou X. Reducing graphene oxide via hydroxylamine: A simple and efficient route to graphene / -X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – Vol. 115. – № 24. – P. 11957–11961.

115. Mohan V. B. Role of chemical functional groups on thermal and electrical properties of various graphene oxide derivatives: A comparative x-ray photoelectron spectroscopy analysis / V. B. Mohan, L. Jakisch, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya //

Mater. Res. Express. – 2018. – Vol. 5. – № 3.

116. Mondal O. Reduced graphene oxide synthesis by high energy ball milling / O. Mondal, S. Mitra, M. Pal, A. Datta, S. Dhara, D. Chkaravorty // Mater. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 161. – P. 123–129.

117. Chen X. Graphitization of graphene oxide films under pressure / X. Chen, X. Deng, N. Y. Kim, Y. Wang, Y. Huang, L. Peng, M. Huang, X. Zhang, X. Chen, D. Luo, B. Wang, X. Wu, Y. Ma, Z. Lee, R. S. Ruoff // Carbon N. Y. – 2018. – Vol. 132. – P. 294–303.

118. Li C. A facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract / C. Li, Z. Zhuang, X. Jin, Z. Chen // Appl. Surf. Sci. – 2017. – Vol. 422. – P. 469–474.

119. Kuila T. A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root / T. Kuila, S. Bose, P. Khandra, A. K. Mishra, N. H. Kim, J. H. Lee // Carbon N. Y. – 2012. – Vol. 50. – № 3. – P. 914–921.

120. Maddinedi S. B. Bioinspired reduced graphene oxide nanosheets using Terminalia chebula seeds extract / S. B. Maddinedi, B. K. Mandal, R. Vankayala, P. Kalluru, S. Reddy // Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2015. – Vol. 145. – P. 117–124.

121. Ghosh R. Chemically reduced graphene oxide for ammonia detection at room temperature / R. Ghosh, A. Midya, S. Santra, S. K. Ray, P. K. Guha // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – P. 7599–7603.

122. Stankovich S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide / S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff // Carbon N. Y. – 2007. – Vol. 45. – P. 1558–1565.

123. Park S. Graphene Oxide in a Wide organic solvent / S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff // Nano Lett. – 2009. – Vol. 9. – № 4. – P. 1593–1597.

124. Tien H. N. Enhanced solvothermal reduction of graphene oxide in a mixed solution of sulfuric acid and organic solvent / H. N. Tien, V. H. Luan, T. K. Lee, B-S.

Kong, J. S. Chung, E. J. Kim, S. H. Hur // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 211–212. – P. 97–103.

125. Compton O. C. Chemically active reduced graphene oxide with tunable C/O ratios / O. C. Compton, B. Jain, D. A. Dikin, A. Abouimrane, K. Amine, S. T. Nguyen // *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5. – № 6. – P. 4380–4391.

126. Pham V. H. Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone / V. H. Pham, T. V. Cuong, S. H. Hur, E. Oh, E. J. Kim, E. W. Shin, J. S. Chung // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – № 10. – P. 3371–3377.

127. Gao W. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. / W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan // *Nat. Chem.* – 2009. – Vol. 1. – № 8. – P. 403–408.

128. Kim D. Simple and cost-effective reduction of graphite oxide by sulfuric acid / D. Kim, S. J. Yang, Y. S. Kim, H. Jung, C. R. Park // *Carbon N. Y.* – 2011. – Vol. 50. – № 9. – P. 3229–3232.

129. Chen Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes / Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma // *Carbon N. Y.* – 2011. – Vol. 49. – P. 573.

130. Chua C. K. Graphite oxides: Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition / C. K. Chua, Z. Sofer, M. Pumera // *Chem. - A Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – № 42. – P. 13453–13459.

131. Kumar N. A. Synthesis of high quality reduced graphene oxide nanosheets free of paramagnetic metallic impurities / N. A. Kumar, S. Gambarelli, F. Duclairoir, G. Bidan, L. Dubois // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – Vol. 1. – № 8. – P. 2789–2794.

132. Li J. A method for the catalytic reduction of graphene oxide at temperatures below 150 °C / J. Li, H. Lin, Z. Yang, J. Li // *Carbon N. Y.* – 2011. – Vol. 49. – № 9. – P. 3024–3030.

133. Li X. High temperature vacuum annealing and hydrogenation modification of exfoliated graphite nanoplatelets / X. Li, S. Biswas, L. T. Drzal // *J. Eng. (United Kingdom).* – 2013. – Vol. 2013.

134. Geng Y. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets / Y. Geng, S. J. Wang, J.-k. Kim // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 336. – № 2. – P. 592–598.
135. Li J. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets / J. Li, P. S. Wong, J. K. Kim // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2008. – Vol. 483–484. – № 1-2 C. – P. 660–663.
136. Zhang Z. High-yield ball-milling synthesis of extremely concentrated and highly conductive graphene nanoplatelet inks for rapid surface coating of diverse substrates / Z. Zhang, J. Sun, C. Lai, Q. Wang, C. Hu // *Carbon N. Y.* – 2017. – Vol. 120. – P. 411–418.
137. Xu J. A graphite nanoplatelet-based highly sensitive flexible strain sensor / J. Xu, H. Wang, Y. Ma, Y. Wu, R. Xue, H. Cui, X. Wu, Y. Wang, X. Huang, W. Yao // *Carbon N. Y.* – 2020. – Vol. 166. – P. 316–327.
138. Marcon A. An experimental evaluation of graphite nanoplatelet based lubricant in micro-milling / A. Marcon, S. Melkote, K. Kalaitzidou, D. DeBra // *CIRP Ann. - Manuf. Technol. CIRP.* – 2010. – Vol. 59. – № 1. – P. 141–144.
139. Alberts M. An investigation of graphite nanoplatelets as lubricant in grinding / M. Alberts, K. Kalaitzidou, S. Melkote // *Int. J. Mach. Tools Manuf.* – 2009. – Vol. 49. – № 12–13. – P. 966–970.
140. Wang Z. Microwave-healing performance of modified asphalt mixtures with flake graphite and exfoliated graphite nanoplatelet / Z. Wang, Q. Dai, S. Guo // *Constr. Build. Mater.* – 2018. – Vol. 187. – P. 865–875.
141. Mohammadi S. Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating / S. Mohammadi, F. A. Taromi, H. Sharoatpanahi, J. Neshati, M. Hemmati // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – Vol. 20. – № 6. – P. 4124–4139.
142. Li Z. The taxonomy of graphite nanoplatelets and the influence of nanocomposite processing / Z. Li, T. J. A. Slater, X. Ma, Y. Yu, R. J. Young, T. L. Burnett // *Carbon N. Y.* – 2019. – Vol. 142. – P. 99–106.
143. Ion A. C. Study on phenol adsorption from aqueous solutions on exfoliated

graphitic nanoplatelets / A. C. Ion, A. Alpatova, I. Ion, A. Culetu // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* – 2011. – Vol. 176. – № 7. – P. 588–595.

144. Niu C. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes / C. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent // *Appl. Phys. Lett.* 1997. – Vol. 70. – № 11. – P. 1480–1482.

145. Barisci J. N. Electrochemical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes / J. N. Barisci // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – Vol. 147. – P. 4580.

146. Shiraishi S. Electric double layer capacitance of highly pure single-walled carbon nanotubes (HiPco™ Buckytubes™) in propylene carbonate electrolytes / S. Shiraishi, H. Kurihara, K. Okabe, D. Hulicova, A. Ōya // *Electrochem. Commun.* – 2002. – Vol. 4. – № 7. – P. 593–598.

147. Frackowiak E. Supercapacitor electrodes from multiwalled carbon nanotubes / E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bertagna, and F. Beguin // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77. – № 15. – P. 2421–2423.

148. Kim Y. T. Drastic change of electric double layer capacitance by surface functionalization of carbon nanotubes / Y. T. Kim, Y. Ito, K. Tadai, T. Mitania // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – № 23. – P. 1–3.

149. Frackowiak E. Nanotubular materials for supercapacitors / E. Frackowiak, K. Jurewicz, S. Delpeux, F. Béguin // *J. Power Sources.* – 2001. – Vol. 97–98. – P. 822–825.

150. Lobiak E. V. Structure, functional composition and electrochemical properties of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes synthesized using Co–Mo, Ni–Mo and Fe–Mo catalysts / E. V. Lobiak, V. R. Kuznetsova, A. A. Makarova, A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 255. – № April. – P. 123563.

151. Fedoseeva Y. V. Hydrothermal activation of porous nitrogen-doped carbon materials for electrochemical capacitors and sodium-ion batteries / Y. V. Fedoseeva, E. V. Lobiak, E. V. Shlyakhova, K. A. Kovalenko, V. R. Kuznetsova, A. A. Vorfolomeeva, M. A. Grebenkina, A. D. Nishchakova, A. A. Makarova, L. G.

Bulusheva, A. V. Okotrub // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10. – № 11. – P. 1–20.

152. Chen X. Rapid thermal decomposition of confined graphene oxide films in air / X. Chen, D. Meng, B. Wang, B-W. Li, W. Li, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff // *Carbon N. Y.* – 2016. – Vol. 101. – P. 71–76.

153. Meng L. -Y. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Nanosheets via Pre-exfoliation of Graphite Flakes / L-Y. Meng, S-J. Park // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 33. – № 1. – P. 209–214.

154. Shen J. One-step solid state preparation of reduced graphene oxide / J. Shen, T. Li, Y. Long, M. Shi, N. Li, M. Ye // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 2134–2140.

155. Yang J. Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors / J. Yang, S. Gunasekaran // *Carbon N. Y.* – 2013. – Vol. 51. – № 1. – P. 36–44.

156. Kakaei K. Graphene-Based Electrochemical Supercapacitors / K. Kakaei, M. D. Esrafil, A. Ehsani // *Interface Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 27. – № 1. – P. 339–386.

157. Stoller M. D. Graphene-Based Ultracapacitors / M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – № 10. – P. 3498–3502.

158. Wang Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials / Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 13103–13107.

159. Xu X. Facile Fabrication of Three-Dimensional Graphene and Metal-Organic Framework Composites and Their Derivatives for Flexible All-Solid-State Supercapacitors / X. Xu, W. Shi, P. Li, S. Ye, C. Ye, H. Ye, T. Lu, A. Zheng, J. Zhu, L. Xu, M. Zhong, X. Cao // *Chemistry of Materials*. – 2017. – Vol. 29. – № 14. – P. 6058–6065.

160. Lv W. Low-temperature exfoliated graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage / W. Lv, D-M. Tang, Y-B. He, C-H. You, Z-Q. Shi, X-C. Chen, C-M. Chen, P-X. Hou, C. Liu, Q-H. Yang // *ACS Nano*. – 2009. – Vol. 3. – № 11. – P. 3730–3736.

161. Chen Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes / Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma // *Carbon N. Y.* – 2011. – Vol. 49. – № 2. – P. 573–580.
162. Wang H. Exfoliated graphite nanosheets/carbon nanotubes hybrid materials for superior performance supercapacitors / H. Wang, Z. Liu, X. Chen, P. Han, S. Dong, G. Cui // *J. Solid State Electrochem.* – 2011. – Vol. 15. – № 6. – P. 1179–1184.
163. Kanakaraj S. N. Nitrogen-doped CNT on CNT hybrid fiber as a current collector for high-performance Li-ion capacitor / S. N. Kanakaraj, Y.-Y. Hsieh, P. K. Adusei, B. Homan, Y. Fang, G. Zhang, S. Mishra, S. Gbordzoe, V. Shanov // *Carbon N. Y.* – 2019. – Vol. 149. – P. 407–418.
164. Mofokeng T. P. Defective 3D nitrogen-doped carbon nanotube-carbon fibre networks for high-performance supercapacitor: Transformative role of nitrogen-doping from surface-confined to diffusive kinetics / T. P. Mofokeng, Z. N. Tetana, K. I. Ozoemena // *Carbon N. Y.* – 2020. – Vol. 169. – P. 312–326.
165. Gueon D. Nitrogen-doped carbon nanotube spherical particles for supercapacitor applications: Emulsion-assisted compact packing and capacitance enhancement / D. Gueon, J. H. Moon // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2015. – Vol. 7. – № 36. – P. 20083–20089.
166. Li H. F. One-step chemical vapor deposition synthesis of 3D N-doped carbon nanotube/N-doped graphene hybrid material on nickel foam / H.-F. Li, F. Wu, C. Wang, P.-X. Zhang, H.-Y. Hu, N. Xie, M. Pan, Z. Zeng, S. Deng, M. H. Wu, K. Vinodgopal, G.-P. Dai // *Nanomaterials.* – 2018. – Vol. 8. – № 9.
167. Kamedulski P. 3D hierarchical porous hybrid nanostructure of carbon nanotubes and N-doped activated carbon / P. Kamedulski, W. Zielinski, P. Nowak, J. P. Lukaszewicz, A. Ilnicka // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 1–11.
168. Sun Y. Synthesis of 3D N-doped graphene/carbon nanotube hybrids with encapsulated Ni NPs and their catalytic application in the hydrogenation of nitroarenes / Y. Sun, X. Li, Z. Cai, H. Bai, G. Tang, Z. Hou // *Catal. Sci. Technol.* – 2018. – Vol. 8. – № 19. – P. 4858–4863.
169. De Bellis G. Effect of sonication on morphology and dc electrical

conductivity of graphene nanoplatelets-thick films / G. De Bellis, A. Bregnocchi, S. D. Cio, A. Tamburrano, M. S. Sarto // Proc. IEEE Conf. Nanotechnol. – 2013. – Vol. 1. – P. 885–889.

170. Cetinkaya T. Electrical double layer supercapacitors based on graphene nanoplatelets electrodes in organic and aqueous electrolytes: Effect of binders and scalable performance / T. Cetinkaya, R. A. W. Dryfe // J. Power Sources. – 2018. – Vol. 408. – № October. – P. 91–104.

171. Bonso J. S. Exfoliated graphite nanoplatelets-V 2O 5 nanotube composite electrodes for supercapacitors / J. S. Bonso, A. Rahy, S. D. Perera, N. Nour, O. Seitz, Y. J. Chabal, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, D. J. Yang // J. Power Sources. – 2012. – Vol. 203. – P. 227–232.

172. Argüello J. A. Electrophoretic deposition of manganese oxide and graphene nanoplatelets on graphite paper for the manufacture of supercapacitor electrodes / J. A. Argüello, J. M. Rojo, R. Moreno // Electrochim. Acta. – 2019. – Vol. 294. – P. 102–109.

173. Singh A. High electrochemical performance in asymmetric supercapacitors using MWCNT/nickel sulfide composite and graphene nanoplatelets as electrodes / A. Singh, A. J. Roberts, R. C. T. Slade, A. Chandra // J. Mater. Chem. A. – 2014. – Vol. 2. – № 39. – P. 16723–16730.

174. Javaid A. Multifunctional structural supercapacitors based on graphene nanoplatelets/carbon aerogel composite coated carbon fiber electrodes / A. Javaid, M. Irfan // Mater. Res. Express. – 2019. – Vol. 6. – № 1.

175. Pullini D. Enhancing the capacitance and active surface utilization of supercapacitor electrode by graphene nanoplatelets / D. Pullini, V. Siong, D. Tamvakos, B. Lobato Ortega, M. F. Sgroi, A. Veca, C. Glanz, I. Kolaric, A. Pruna // Compos. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 112. – P. 16–21.

176. Argüello J. A. Reinforcing effect of graphene nanoplatelets in the electrochemical behaviour of manganese oxide-based supercapacitors produced by EPD / J. A. Argüello, A. Cerpa, R. Moreno // Ceram. Int. – 2019. – Vol. 45. – № 11. – P. 14316–14321.

177. Wang Z. Tailoring Highly Flexible Hybrid Supercapacitors Developed by Graphite Nanoplatelets-Based Film: Toward Integrated Wearable Energy Platform Building Blocks / Z. Wang, H. Wang, Z. Hao, Z. Ma, H. Liu, M. Zhang, Y. Cheng, J. Wu, B. Zhong, L. Xia, W. Yao, W. Zhou, T. Zhang, P. Sun, S. G. Xing // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 1. – № 10. – P. 5336–5346.

178. Deb Nath N. C. Edge-carboxylated graphene nanoplatelets as efficient electrode materials for electrochemical supercapacitors / N. C. Deb Nath, I-Y. Jeon, M. J. Ju, S. A. Ansari, J-B. Baek, J-J. Lee // *Carbon N. Y.* – 2019. – Vol. 142. – P. 89–98.

179. Wang G. Preparation of edge-nitrogenated graphene nanoplatelets as an efficient electrode material for supercapacitors / G. Wang, J. Zhang, S. Hou, W. Zhang, Z. Zhao // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 208. – P. 47–54.

180. Javaid A. Improving the multifunctionality of structural supercapacitors by interleaving graphene nanoplatelets between carbon fibers and solid polymer electrolyte / A. Javaid, M. B. Zafrullah, F. ul Haq Khan, G. M. Bhatti // *J. Compos. Mater.* – 2019. – Vol. 53. – № 10. – P. 1401–1409.

181. Randeniya L. K. Ammonia sensing characteristics of carbon-nanotube yarns decorated with nanocrystalline gold / L. K. Randeniya, P. J. Martin, A. Bendavid, J. McDonnell // *Carbon N. Y.* – 2011. – Vol. 49. – № 15. – P. 5265–5270.

182. Feng X. Sensitivity of ammonia interaction with single-walled carbon nanotube bundles to the presence of defect sites and functionalities / X. Feng, S. Irle, H. Witek, K. Morokuma, R. Vidic, E. Borguet // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – № 30. – P. 10533–10538.

183. Mangu R. Ammonia sensing properties of multiwalled carbon nanotubes embedded in porous alumina templates / R. Mangu, S. Rajaputra, P. Clore, D. Qian, R. Andrews, V. P. Singh // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2010. – Vol. 174. – № 1–3. – P. 2–8.

184. Rigoni F. Enhancing the sensitivity of chemiresistor gas sensors based on pristine carbon nanotubes to detect low-ppb ammonia concentrations in the environment. / F. Rigoni, S. Tognolini, P. Borghetti, G. Drera, S. Pagliara, A. Goldoni, L. Sangaletti // *Analyst.* – 2013. – Vol. 138. – № 24. – P. 7392–7399.

185. Bekyarova E. Chemically Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes

as Ammonia Sensors / E. Bekyarova, M. Davis, T. Burch, M. E. Itkis, B. Zhao, S. Sunshine, R. C. Haddon // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – № 51. – P. 19717–19720.

186. Sidek R. M. Electrical response of multi-walled carbon nanotubes to ammonia and carbon dioxide / R. M. Sidek, F. A. M. Yusof, F. Yasin, R. A. Wagiran, A. Fakhru'l-Razi // *2010 IEEE Int. Conf. Semicond. Electron.*– 2010. – P. 263–266.

187. Kombarakkaran J. Ammonia adsorption on multi-walled carbon nanotubes / J. Kombarakkaran, C. F. M. Clewett, T. Pietraß // *Chem. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 441. – № 4–6. – P. 282–285.

188. Han J -W. A carbon nanotube based ammonia sensor on cellulose paper / J -W. Han, B. Kim, M. Meyyappan // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – № 2. – P. 549.

189. Sharma A. Room temperature trace level detection of NO₂ gas using SnO₂ modified carbon nanotubes based sensor / A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – № 44. – P. 23608.

190. Peng S. Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor / S. Peng, K. Cho, P. Qi, H. Dai // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 387. – № 4–6. – P. 271–276.

191. Li Z. Methane sensor based on nanocomposite of palladium/multi-walled carbon nanotubes grafted with 1,6-hexanediamine / Z. Li, J. Li, X. Wu, S. Shuang, C. Dong, M. M. F. Choi // *Sensors Actuators B Chem.* – 2009. – Vol. 139. – № 2. – P. 453–459.

192. Li X. Various characteristic of Carbon nanotubes film methane Gas sensor / X. Li, J. Liu, C. Zhu // *2006 1st IEEE Int. Conf. Nano/Micro Eng. Mol. Syst.* – 2006. – P. 1453–1456.

193. Samarasekara P. Hydrogen and Methane Gas Sensors Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes / P. Samarasekara // *Chin. J. Phys.* – 2009. – Vol. 47. – № 3. – P. 361–369.

194. Dai H. Application of SnO₂/MWCNTs nanocomposite for SF₆ decomposition gas sensor / H. Dai, P. Xiao, Q. Lou // *Phys. Status Solidi.* – 2011. – Vol. 208. – № 7. – P. 1714–1717.

195. Li H. Triton assisted fabrication of uniform semiconducting single-walled

carbon nanotube networks for highly sensitive gas sensors / H. Li, J. Zhang, G. Li, F. Tan, R. Liu, T. Zhang, H. Jin, Q. Li // *Carbon N. Y.* – 2014. – Vol. 66. – № 2. – P. 369–376.

196. Mäklin J. Inkjet printed resistive and chemical-FET carbon nanotube gas sensors / J. Mäklin, T. Mustonen, N. Halonen, G. Tóth, K. Kordás, J. Vähäkangas, H. Moilanen, Á. Kukovecz, Z. Kónya, H. Haspel, Z. Gingl, P. Heszler, R. Vajtai, P. M. Ajayan // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2008. – Vol. 245. – № 10. – P. 2335–2338.

197. Mendoza F. Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films / F. Mendoza, F. Mendoza, D. M. Hernández, V. Makarov, E. Febus, B. R. Weiner, G. Morell // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2014. – Vol. 190. – P. 227–233.

198. Ong K. G. A Carbon Nanotube-based Sensor for CO₂ Monitoring / K. G. Ong, C. A. Grimes // *Sensors.* – 2001. – Vol. 1. – № 6. – P. 193–205.

199. Kim S. Single-Walled Carbon Nanotube-Based Chemi-Capacitive Sensor for Hexane and Ammonia / S. Kim, K-H. Lee, J-Y. Lee, K-K. Kim, Y-H. Choa, J-H. Lim // *Electron. Mater. Lett.* – 2019. – Vol. 15. – № 6. – P. 712–719.

200. Tang Q. B. Highly sensitive and selective Love mode surface acoustic wave ammonia sensor based on graphene oxides operated at room temperature / Q. B. Tang, Y. L. Tang, G. D. Long, J. L. Wang, D. J. Li, X. T. Zu, J. Y. Ma, L. Wang, H. Torun, Y. Q. Fu // *J. Mater. Sci.* – 2019. – P. 11925–11935.

201. Yu C. Miniature fiber-optic NH₃ gas sensor based on Pt nanoparticle-incorporated graphene oxide / C. Yu, Y. Wu, X. Liu, F. Fu, Y. Gong, Y-J. Rao, Y. Chen // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2017. – Vol. 244. – P. 107–113.

202. Li X. High-stability quartz crystal microbalance ammonia sensor utilizing graphene oxide isolation layer / X. Li, X. Chen, Y. Yao, N. Li, X. Chen // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2014. – Vol. 196. – P. 183–188.

203. Zhang T. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors / T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, M. A. Deshusses // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19. – № 33.

204. Shi D. Solid organic acid tetrafluorohydroquinone functionalized single-

walled carbon nanotube chemiresistive sensors for highly sensitive and selective formaldehyde detection / D. Shi, L. Wei, J. Wang, J. Zhao, C. Chen, D. Xu, H. Geng, Y. Zhang // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2013. – Vol. 177. – P. 370–375.

205. Singh K. Nanoporous carbons as gas sensors: Exploring the surface sensitivity / K. Singh, N. A. Travlou, S. Bashkova, E. Rodríguez-Castellón, T. J. Bandosz // *Carbon N. Y.* – 2014. – Vol. 80. – № 1. – P. 183–192.

206. Seredych M. Combined role of water and surface chemistry in reactive adsorption of ammonia on graphite oxides / M. Seredych, T. J. Bandosz // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26. – № 8. – P. 5491–5498.

207. Rigoni F. High sensitivity, moisture selective, ammonia gas sensors based on single-walled carbon nanotubes functionalized with indium tin oxide nanoparticles / F. Rigoni, G. Drera, S. Pagliara, A. Goldoni, L. Sangaletti // *Carbon N. Y.* – 2014. – Vol. 80. – № 1. – P. 356–363.

208. Bandosz T. J. Towards understanding reactive adsorption of small molecule toxic gases on carbonaceous materials / T. J. Bandosz // *Catal. Today.* – 2012. – Vol. 186. – № 1. – P. 20–28.

209. Meyyappan M. Carbon Nanotube-Based Chemical Sensors / M. Meyyappan // *Small.* – 2016. – Vol. 12. – № 16. – P. 2118–2129.

210. Mendes R. G. Carbon nanostructures as a multi-functional platform for sensing applications / R. G. Mendes, P. S. Wróbel, A. Bachmatiuk, J. Sun, T. Gemming, Z. Liu, M. H. Rummeli // *Chemosensors.* – 2018. – Vol. 6. – № 4.

211. Valentini L. Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films / L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – № 6. – P. 961–963.

212. Santhanam K. S. V. A chemical sensor for chloromethanes using a nanocomposite of multiwalled carbon nanotubes with poly(3-methylthiophene) / K. S. V. Santhanam, R. Sangoi, L. Fuller // *Sensors Actuators B Chem.* – 2005. – Vol. 106. – № 2. – P. 766–771.

213. Espinosa E. H. et al. Metal-decorated multi-wall carbon nanotubes for low temperature gas sensing / E. H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni,

G. Van Tendeloo, J. -J. Pireaux, E. Llobet // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515. – № 23. – P. 8322–8327.

214. Kong J. Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors / J. Kong, M. G. Chapline, H. Dai // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 24. – № 18. – P. 2000–2002.

215. Heszler P. Drift effect of fluctuation enhanced gas sensing on carbon nanotube sensors / P. Heszler, Z. Gingl, R. Mingesz, A. Csengeri, H. Haspel, A. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, R. Ionescu, J. Mäklin, T. Mustonen, G. Tóth, N. Halonen, K. Kordás, J. Vähäkangas, H. Moilanen // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2008. – Vol. 245. – № 10. – P. 2343–2346.

216. Cui S. Fast and selective room-temperature ammonia sensors using silver nanocrystal-functionalized carbon nanotubes / S. Cui, H. Pu, G. Lu, Z. Wen, E. C. Mattson, C. Hirschmugl, M. Gajdardziska-Josifovska, M. Weinert, and J. Chen // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – Vol. 4. – № 9. – P. 4898–4904.

217. Le X. V. Synergistic enhancement of ammonia gas-sensing properties at low temperature by compositing carbon nanotubes with tungsten oxide nanobricks / X. V. Le, T. L. A. Luu, H. L. Nguyen, C. T. Nguyen // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 168. – P. 108861.

218. Kaushik P. Atomic layer deposition of titanium dioxide on multi-walled carbon nanotubes for ammonia gas sensing / P. Kaushik, M. Eliáš, J. Michalička, D. Hegemann, Z. Pytlíček, D. Nečas, L. Zajíčková // *Surf. Coatings Technol.* – 2019. – Vol. 370. – P. 235–243.

219. Seredych M. Graphite oxides obtained from porous graphite: The role of surface chemistry and texture in ammonia retention at ambient conditions / M. Seredych, A. V. Tamashausky, T. J. Bandosz // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – Vol. 20. – № 10. – P. 1670–1679.

220. Wang Y. Ammonia gas sensors based on chemically reduced graphene oxide sheets self-assembled on Au electrodes / Y. Wang, L. Zhang, N. Hu, Y. Wang, Y. Zhang, Z. Zhou, Y. Liu, S. Shen, C. Peng // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – Vol. 9. – № 1. – P. 251.

221. Kordás K. Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes / K. Kordás, T. Mustonen, G. Tóth, H. Jantunen, M. Lajunen, C. Soldano, S. Talapatra, S. Kar, R. Vajtai, P. M. Ajayan // *Small*. – 2006. – Vol. 2. – № 8–9. – P. 1021–1025.
222. Zhang D. Quantitative detection of formaldehyde and ammonia gas via metal oxide-modified graphene-based sensor array combining with neural network model / D. Zhang, J. Liu, C. Jiang, A. Liu, B. Xia // *Sensors Actuators B. Chem.* – 2017. – Vol. 240. – P. 55–65.
223. Andre R. S. Hybrid layer-by-layer (LbL) films of polyaniline, graphene oxide and zinc oxide to detect ammonia / R. S. Andre, F. M. Shimizu, C. M. Miyazaki, A. Riul, D. Manzani, S. J. L. Ribeiro, O. N. Oliveira, L. H. C. Mattoso, D. S. Correa // *Sensors Actuators B Chem.* – 2017. – Vol. 238. – P. 795–801.
224. Travlou N. A. Cu–BTC MOF–graphene-based hybrid materials as low concentration ammonia sensors / N. A. Travlou, K. Singh, E. Rodríguez-Castellón, T. J. Bandoz // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – Vol. 2. – P. 2445–2460.
225. Katkov M. V. A backside fluorine-functionalized graphene layer for ammonia detection / M V Katkov, V. I. Sysoev, A. V. Gusel'nikov, I. P. Asanov, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 17. – P. 444–450.
226. Kumar R. Selective room temperature ammonia gas detection using 2-amino pyridine functionalized graphene oxide / R. Kumar, A. Kumar, R. Kashyap, R. Kumar, D. Kumar, M. Kumar // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2020. – Vol. 110. – № August 2019. – P. 104920.
227. Chen Y. Interface defect engineering induced drastic sensing performance enhancement of W18O49@PANI nanowires for ammonia detection at room temperature / Y. Chen, C. Li, X. Ma, Q. Qiang, B. Liu, S. Cao, L. Peng, L. Li, T. Lang // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – Vol. 506. – P. 144816.
228. Travlou N. A. Nanoporous carbon-composites as gas sensors: Importance of the specific adsorption forces for ammonia sensing mechanism / N. A. Travlou, T. J. Bandoz // *Carbon N. Y.* – 2017. – Vol. 121. – P. 114–126.
229. Travlou N. A. Sensing of NH₃ on heterogeneous nanoporous carbons in the

presence of humidity / N. A. Travlou, E. Rodríguez-Castellón, T. J. Bandoz // Carbon N. Y. – 2016. – Vol. 100. – P. 64–73.

230. Ghimpu L. Individual CdS-covered aerographite microtubes for room temperature VOC sensing with high selectivity / L. Ghimpu, O. Lupan, V. Postica, J. Strobel, L. Kienle, M-I. Terasa, M. Mintken, I. Tiginyanu, J. Marx, B. Fiedler, R. Adelung // Mater. Sci. Semicond. Process. – 2019. – Vol. 100. – P. 275–282.

231. Nanni F. Effect of carbon nanofibres dispersion on the microwave absorbing properties of CNF/epoxy composites / F. Nanni, P. Travaglia, M. Valentini // Compos. Sci. Technol. – 2009. – Vol. 69. – № 3–4. – P. 485–490.

232. Eng A. Y. S. Synthesis of Carboxylated-Graphenes by the Kolbe-Schmitt Process / A. Y. S. Eng, Z. Sofer, D. Sedmidubský, M. Pumera // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11. – № 2. – P. 1789–1797.

233. Mohan V. B. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations / V. B. Mohan, K-t. Lau, D. Hui, D. Bhattacharyya // Compos. Part B Eng. – 2018. – Vol. 142. – P. 200–220.

234. Mochalova E. N. Investigation of the effect of epoxy oligomer DER-331 modified with different hardeners on electret characteristics of mesh composites / E. N. Mochalova, N. A. Limarenko, M. F. Galikhanov, R. Ya. Deberdeev // Diz., Mater., Tekhnol. – 2014. – Vol. 4. – № 34. – P. 60.

235. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский ; М.: Наука, 1976. – 280 с.

236. Andre R. S. Enhanced and selective ammonia detection using In₂O₃/reduced graphene oxide hybrid nanofibers / R. S. Andre, L. A. Mercante, M. H. M. Facure, L. H. C. Mattoso, D. S. Correa // Appl. Surf. Sci. – 2019. – Vol. 473. – P. 133–140.

237. Choi S. Y. Large scale production of high aspect ratio graphite nanoplatelets with tunable oxygen functionality / S. Y. Choi, M. Mamak, E. Cordola, U. Stadler // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – № 13. – P. 5142.

238. Banerjee A. Substrate integrated Lead-Carbon hybrid ultracapacitor with flooded, absorbent glass mat and silica-gel electrolyte configurations / A. Banerjee, M.

K. Ravikumar, A. Jalajakshi, P. S. Kumar, S. A. Gaffoor, A. K. Shukla // *J. Chem. Sci.* – 2012. – Vol. 124. – № 4. – P. 747–762.

239. Maire J. *Chemistry and Physics of Carbon* / J. Maire, J. Mering. – New York: Marcel Dekker, 1970. – 125 c.

240. Beamson G. *High resolution XPS of organic polymers* / G. Beamson, D. Briggs. – Chichester: John Wiley & Sons, 1992. – 306 c.

241. Boehm H. P. „Verpuffungspunkt“ des Graphitoxids / H. P. Boehm, W. Scholtz // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* – 1965. – Vol. 335. – P. 74–79.

242. Boehm H. P. *Chemical Identification of Surface Groups* / H. P. Boehm // *Adv. Catal.* – 1966. – Vol. 16. – P. 179–274.

243. Ferrari A. C. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* / A. C. Ferrari, J. Robertson. – 2000. – Vol. 61. – № 20. – P. 95–107.

244. Blokhin A. N. *Polymer composites based on epoxy resin with added carbon nanotubes* / A. N. Blokhin, T. P. Dyachkova, A. V. Maksimkin, R. A. Stolyarovm A. K. Suhorukov, I. N. Burmistrov, A. P. Kharitonov // *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* – 2020. – Vol. 28. – № 1. – P. 45–49.

245. Pande S. *Mechanical and electrical properties of multiwall carbon nanotube/polycarbonate composites for electrostatic discharge and electromagnetic interference shielding applications* / S. Pande, A. Chaudhary, D. Pater, B. P. Singh, R. B. Mathur // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – № 27. – P. 13839–13849.

246. Sparavigna A. C. *Engineered Polymers for Preventing Electrostatic Discharge in Packaging* / A. C. Sparavigna // *SSRN Electron. J.* – 2016.

247. Weir C. *Electrostatic discharge sensitivity and electrical conductivity of composite energetic materials* / C. Weir, M. L. Pantoya, G. Ramachadran, T. Dallas, D. Prentice, M. Daniels // *J. Electrostat.* – 2013. – Vol. 71. – № 1. – P. 77–83.

248. Gefen Y. *Anomalous diffusion on percolating clusters* / Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – Vol. 50. – № 1. – P. 77–80.

249. Tibbetts G. G. *A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites* / G. G. Tibbetts, M. L. Lake, K. L. Strong, B. P. Rice // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – Vol. 67. – № 7–8. – P. 1709–1718.

250. Martin C. A. Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites / C. A. Martin, J. K. W. Shaffer, M. - K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle // *Compos. Sci. Technol.* – 2004. – Vol. 64. – № 15 SPEC. ISS. – P. 2309–2316.

251. McLachlan D. S. Static dielectric function and scaling of the ac conductivity for universal and nonuniversal percolation systems / D. S. McLachlan, G. Sauti, C. Chiteme // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2007. – Vol. 76. – № 1. – P. 11–13.

252. Schueler R. Percolation in carbon black filled epoxy resin / R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, H-P. Wentzel // *Macromol. Symp.* – 1996. – Vol. 104. – P. 261–268.

253. Bryning M. B. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites / M. B. Bryning, M. F. Islam, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh // *Adv. Mater.* – 2005. – Vol. 17. – № 9. – P. 1186–1191.

254. Lee B. O. EMI Shielding Effectiveness of Carbon Nanofiber Filled Poly(vinyl alcohol) Coating Materials / B. O. Lee, W. J. Woo, M. S. Kim // *Macromol. Mater. Eng.* – 2001. – Vol. 286. – № 2. – P. 114–118.

255. Lafdi K. Effect of carbon nanofiber heat treatment on physical properties of polymeric nanocomposites - Part i / K. Lafdi, W. Fox, M. Matzek, E. Yildiz // *J. Nanomater.* – 2007. – Vol. 2007.

256. Tuinstra F. Characterization of graphite fiber surface with Raman spectroscopy / F. Tuinstra, J. L. Coenig // *J Compos Mater.* – 1970. – Vol. 4. – P. 492–499.

257. Datsyuk V. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis // *Carbon N. Y.* – 2008. – Vol. 46. – P. 833–840.

258. Ensafi A. A. Graphene/nano-porous silicon and graphene/ bimetallic silicon nanostructures (Pt–M, M: Pd, Ru, Rh), efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction / A. A. Ensafi, M. Jafari-Asl, B. Rezaei // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 23770–23782.

259. Bannov A. G. Structural changes in carbon nanofibers induced by ball milling / A. G. Bannov, N. F. Uvarov, A. V. Ukhina, I. S. Chukanov, K. D. Dyukova, G. G. Kuvshinov // *Carbon N. Y.* – 2012. – Vol. 50. – № 3. – P. 1090–1098.
260. Lojka M. et al. Synthesis, composition, and properties of partially oxidized graphite oxides / Michal Lojka et al. // *Materials (Basel)*. 2019. – Vol. 12. – P. 2367.
261. Jankovský O. Concentration of nitric acid strongly influences chemical composition of graphite oxide / O. Jankovský, M. Nováček, J. Luxa, D. Sedmidubský, M. Boháčová, M. Pumera, Z. Sofer // *Chem. - A Eur. J.* – 2017. – Vol. 23. – № 26. – P. 6432–6440.
262. Yang J. Influence of transition metals on the pore structure and adsorption properties of spherical activated carbon / J. Yang, F. Kang, Z. Huang // *Qinghua Daxue Xuebao/Journal of Tsinghua University*. – 2002. – Vol. 42. – P. 688–691.
263. Kobets A.A. Redox Processes in Reduced Graphite Oxide Decorated by Carboxyl Functional Groups / A. A. Kobets, A. A. Iurchenkova, I. P. Asanov, A. V. Okotrub, E. O. Fedorovskaya // *Phys. Status Solidi Basic Res.* – 2019. – Vol. 256. – № 9. – P. 1–7.
264. Zhao C. Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups / C. Zhao, L. Ji, H. Liu, G. Hu, S. Zhang, M. Yang, Z. Yang // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – № 12. – P. 4394–4398.
265. Okpalugo T. I. T. Oxidative functionalization of carbon nanotubes in atmospheric pressure filamentary dielectric barrier discharge (APDBD) / T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown // *Carbon N. Y.* – 2005. – Vol. 43. – № 14. – P. 2951–2959.
266. Cataldo F. Graphite oxide and graphene nanoribbons reduction with hydrogen iodide / F. Cataldo, O. Ursini, G. Angelini // *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures*. – 2011. – Vol. 19. – № 5. – P. 461–468.
267. Qiu Y. Influence of external heating rate on the structure and porosity of thermally exfoliated graphite oxide / Y. Qiu, S. Moore, R. Hurt, I. Kulaots // *Carbon N. Y.* – 2017. – Vol. 111. – P. 651–657.
268. Beamson G. High resolution XPS of organic polymers / G. Beamson, D.

Briggs. – Chichester: John Wiley & Sons, 1992.

269. Nesbitt H. W. Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation / H. W. Nesbitt, D. Banerjee // *Am. Mineral.* – 1998. – Vol. 83. – № 3–4. – P. 305–315.

270. Asghar H. M. A. Potential Graphite Materials for the Synthesis of GICs / H. M. A. Asghar, S. N. Hussain, H. Sattar, N. W. Brown, E. P. L. Roberts // *Chem. Eng. Commun.* – 2015. – Vol. 202. – № 4. – P. 508–512.

271. Sorokina N. E. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials / N. E. Sorokin, A. V. Redchitz, S. G. Ionov, V. V. Avdeev // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2006. – Vol. 67. – P. 1202–1204.

272. Jankovský O. Carbon fragments are ripped off from graphite oxide sheets during their thermal reduction / O. Jankovský, S. Hrdličková Kučková, M. Pumera, P. Šimek, D. Sedmidubská, Z. Sofer // *New J. Chem.* – 2014. – Vol. 38. – № 12. – P. 5700–5705.

273. Liu P. Preparation and characterization of poly(vinyl acetate)-intercalated graphite oxide nanocomposite / P. Liu, K. Gong, P. Xiao, M. Xiao // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 933–935.

274. Glover A. J. In Situ Reduction of Graphene Oxide in Polymers / A. J. Glover, M. Cai, K. R. Overdeep, D. E. Krambuehl, H. C. Schniepp // *Macromolecules.* – 2011. – Vol. 44. – P. 9821–9829.

275. Haubner K. The route to functional graphene oxide / K. Haubner, J. Morawski, P. Olk // *ChemPhysChem.* – 2010. – Vol. 11. – № 10. – P. 2131–2139.

276. Chen P. Viscoelastic behavior of the cell wall of exfoliated graphite / P. Chen, D. D. L. Chung // *Carbon N. Y.* – 2013. – Vol. 61. – P. 305–312.

277. Shchegolkov A. V. Synthesis and functionalization of carbon nanotubes for supercapacitor electrodes / A. V. Shchegolkov, E. A. Burakova, T. P. D'yachkova, N. V. Orlova // *ChemChemTech.* – 2020. – Vol. 63. – № 7. – P. 74–81.

278. Rychagov A. Y. Electrochemical characteristics and properties of the surface of activated carbon electrodes in a double-layer capacitor / A. Yu. Rychagov, N. A. Urisson, Yu. M. Vol'fkovich // *Russ. J. Electrochem.* – 2010. – Vol. 37. – № 11. – P.

1172–1179.

279. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов / М. Р. Тарасевич. – М.: Наука, 1984. – 235 с.

280. Рычагов А. Ю. Особенности взаимодействия активированных угольных электродов с растворами серной кислоты / А. Ю. Рычагов, Ю. М. Вольфович // Электрохимия. – 2007. – Vol. 43. – № 11. – P. 1343–1349.

281. Hongyun J. The exploration of a new adsorbent as MnO₂ modified expanded graphite / J. Hongyun // Mater. Lett. – 2013. – Vol. 210. – P. 69–72.

282. Hu J. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes / J. Hu, C. Chen, X. Zhu, X. Wang // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 162. – № 2–3. – P. 1542–1550.

283. Stroyuk A. L. Photochemical reduction of graphene oxide in colloidal solution / A.L. Stroyuk, N. S. Andryushina, N. D. Shcherban', V. G. Il'in, V. S. Efanov, I. B. Yanchuk, S. Ya. Kuchmii, V. D. Pokhodenko // Theor. Exp. Chem. – 2012. – Vol. 48. – № 1. – P. 2–13.

284. Cote L. J. Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite / L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – № 31. – P. 11027–11032.

285. Tian X. Effect of Group 6 transition metal coordination on the conductivity of graphite nanoplatelets / X. Tian, S. Sarkar, M. L. Moser, F. Wang, A. Pekker, E. Bekyarova, M. E. Itkis, R. C. Haddon // Mater. Lett. – 2012. – Vol. 80. – P. 171–174.

286. Thu T. V. Synthesis and characterization of graphite nanoplatelets / T. V. Thu, Y. Tanizawa, N. H. H. Phuc, P. K. Ko, A. Sandhu // J. Phys. Conf. Ser. – 2013. – Vol. 433. – № 1. – P. 012003.

287. Yan J. Fast and reversible surface redox reaction of graphene–MnO₂ composites as supercapacitor electrodes / J. Yan, Z. Fan, T. Wei, W. Qian, M. Zhang, F. Wei // Carbon N. Y. – 2010. – Vol. 48. – P. 3825–3833.

288. Shahriary L. Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach / L. Shahriary, A. A. Athawale // Int. J. Renew. Energy Environ. Eng. – 2014. – Vol. 2. – P. 58–63.

289. Loryuenyong V. Preparation and Characterization of Reduced Graphene Oxide Sheets via Water-Based Exfoliation and Reduction Methods / V. Loryuenyong, K. Totepvimarn, P. Eimburanaprat, W. Boonchompoo, A. Buasri // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2013. – P. 1–5.

290. Тимофеева А. А. Синтез и исследование характеристик терморасширенного графита / А. А. Тимофеева, С. И. Юсин // *Наука. Технологии. Инновации : материалы Всерос. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 21–24 нояб. 2013 г. : в 10 ч.* – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – Ч. 4. – С. 215–216.

291. Asghar H. M. A. Potential Graphite Materials for the Synthesis of GICs / H. M. A. Asghar, S. N. Hussain, H. Sattar, N. W. Brown, E. P. L. Roberts // *Chem. Eng. Commun.* – 2015. – Vol. 202. – № 4. – P. 508–512.

292. Lucking A. D. Effect of expanded graphite lattice in exfoliated graphite nanofibers on hydrogen storage / A. D. Lucking, L. Pan, D. L. Narayanan, C. E. B. Clifford // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – № 26. – P. 12710–12717.

293. Chung D. D. L. A review of exfoliated graphite / D. D. L. Chung // *J. Mater. Sci.* – 2015. – Vol. 51. – № 1. – P. 554–568.

294. Asghar H. M. A. Environmentally friendly preparation of exfoliated graphite / H. M. A. Asghar, S. N. Hussain, H. Sattar, N. W. Brown, E. P. L. Roberts // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – Vol. 20. – № 4. – P. 1936–1941.

295. Salvatore M. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate / M. Salvatore, G. Carotenuto, S. De Nicola, C. Camerlingo, V. Ambrogi, C. Carfagna // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol. 12. – № 1. – P. 167.

296. Zaaba N. I. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence / N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W-W. Liu, C. H. Voon // *Procedia Eng.* – 2017. – Vol. 184. – P. 469–477.

297. Greenwood N. N. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Volume 5 / N. N. Greenwood. – The Chemical Society, 1972. – P. 630.

298. Hong X. Exfoliated graphite with relative dielectric constant reaching 360, obtained by exfoliation of acid-intercalated graphite flakes without subsequent removal

of the residual acidity / X. Hong, D. D. L. Chung // Carbon N. Y. – 2015. – Vol. 91. – № 716. – P. 1–10.

299. Kang F. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite / F. Kang, Y-P. Zheng, H-N. Wang, Y. Nishi, M. Inagaki // Carbon N. Y. – 2002. – Vol. 40. – № 9. – P. 1575–1581.

300. Tichapondwa S. M. Adsorption of phenol and chromium (VI) pollutants in wastewater using exfoliated graphite / S. M. Tichapondwa, S. Tshemese, W. Mhike // Chem. Eng. Trans. – 2018. – Vol. 70. – № vi. – P. 847–852.

301. He J. Preparation of Sulfur-Free Exfoliated Graphite by a Two-Step Intercalation Process and Its Application for Adsorption of Oils / J. He, L. Song, H. Yang, X. Ren, L. Xing // J. Chem. – 2017. – Vol. 2017.

302. Krawczyk P. Electrochemical properties of exfoliated graphite affected by its two-step modification / P. Krawczyk, B. Gurzęda // J. Solid State Electrochem. – 2016. – Vol. 20. – № 2. – P. 361–369.

303. Kuznetsov V. L. Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes / V. L. Kuznetsov, A. N. Usoltseva, A. L. Chuvilin, E. D. Obratsova, J. -M. Bonard // Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – № 23. – P. 1–7.

304. Lu Y. Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors / Y. Lu, J. Li, J. Han, H. - T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meyyappan // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 391. – № 4–6. – P. 344–348.

305. Quang N. H. Effect of NH₃ gas on the electrical properties of single-walled carbon nanotube bundles / N. H. Quang, M. V. Trinh, B -H. Lee, J -S. Huh // Sensors Actuators B Chem. – 2006. – Vol. 113. – № 1. – P. 341–346.

306. Sharma S. MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process / S. Sharma, S. Hussain, S. Singh, S. S. Islam // Sensors Actuators B Chem. – 2014. – Vol. 194. – P. 213–219.

307. Mishra P. Role of Electric Field on Sensing Mechanism of Carbon Nanotube Based Ammonia Gas Sensor / P. Mishra, P. Balyan, S. S. Islam // Sens. Lett.

– 2013. – Vol. 11. – № 8. – P. 1460–1464.

308. Hoa N. D. An ammonia gas sensor based on non-catalytically synthesized carbon nanotubes on an anodic aluminum oxide template / N. D. Hoa, N. V. Quy, Y. Cho, D. Kim // *Sensors Actuators B Chem.* – 2007. – Vol. 127. – № 2. – P. 447–454.

309. Tran Q. T. Synthesis and application of graphene–silver nanowires composite for ammonia gas sensing / Q. T. Tran, T. M. H. Huynh, D. T. Tong, V. T. Tran, N. D. Nguyen // *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* – 2013. – Vol. 4. – P. 045012.

310. Gautam M. Ammonia gas sensing behavior of graphene surface decorated with gold nanoparticles / M. Gautam, A. H. Jayatissa // *Solid. State. Electron.* – 2012. – Vol. 78. – P. 159–165.

311. Travlou N. A. Sensing of NH₃ on heterogeneous nanoporous carbons in the presence of humidity / N. A. Travlou, E. Rodríguez-Castellon. – 2016. – Vol. 100. – P. 64–73.

312. Datta K. Controlled functionalization of single-walled carbon nanotubes for enhanced ammonia sensing: a comparative study / K. Datta, P. Ghosh, M. A. More, M. D. Shirsat, A. Mulchandani // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 45. – № 35. – P. 355305.

313. Lim J. -H. Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes. / J -H. Lim, N. Phiboolsirichit, S. Mubeen, M. A. Deshusses, A. Mulchandani, N. V. Myung // *Nanotechnology.* – 2010. – Vol. 21. – P. 75502.

314. Lee M. J. Sensing Characteristics of MWCNT / Polyaniline Composite Films / M. J. Lee, K-p. Yoo, N-k. Min // *IEEE Sensors.* – 2009. – P. 1109–1112.

315. Nguyen L. Q. Enhancement of NH₃ gas sensitivity at room temperature by carbon nanotube-based sensor coated with Co nanoparticles / L. Q. Nguyen, P. Q. Phan, H. N. Duong, C. D. Nguyen, L. H. Nguyen // *Sensors (Basel).* – 2013. – Vol. 13. – № 2. – P. 1754–1762.

316. Kim T. NH₃ sensitive chemiresistor sensors Using plasma functionalized multiwall carbon nanotubes/conducting polymer composites / T. Kim, S. Kim, N. Min,

J. J. Pak, C. Lee, S. Kim // IEEE SENSORS 2008 Conf. – 2008. – № 3. – P. 208–211.

317. Teerapanich P. Development and Improvement of Carbon Nanotube-Based Ammonia Gas Sensors Using Ink-Jet Printed Interdigitated Electrodes / P. Teerapanich, M. T. Z. Myint, C. M. Joseph, G. L. Hornyak, J. Dutta // IEEE Trans. Nanotechnol. – 2013. – Vol. 12. – № 2. – P. 255–262.

318. Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum / I. Langmuir // J. Am. Chem. Soc. – 1918. – Vol. 40. – № 1914. – P. 1361–1403.

319. Petit C. Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption / C. Petit, M. Seredych, T. J. Bandosz // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19. – № 48. – P. 9176.

320. Zhao Q. Sulfur-free exfoliated graphite with large exfoliated volume: Preparation, characterization and its adsorption performance / Q. Zhao, X. Cheng, J. Wu, X. Yu // J. Ind. Eng. Chem. – 2014. – Vol. 20. – № 6. – P. 4028–4032.

321. Yuan B. Mechanism for increased thermal instability and fire risk of graphite oxide containing metal salts / B. Yuan, L. Song, K. M. Liew, Y. Hu // Mater. Lett. – 2016. – Vol. 167. – P. 197–200.

322. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A. C. Ferrari // Solid State Commun. – 2007. – Vol. 143. – P. 47–57.

323. Gurzęda B. Synthesis of graphite oxide by electrochemical oxidation in aqueous perchloric acid / B. Gurzęda, P. Florczak, M. Kempniński, B. Peplińska, P. Krawczyk, S. Jurga // Carbon N. Y. – 2016. – Vol. 100. – P. 540–545.

324. Gao W. Engineered graphite oxide materials for application in water purification / W. Gao, M. Majumder, L. B. Alemany, T. N. Narayanan, M. A. Ibarra, B. K. Pradhan, P. M. Ajayan // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2011. – Vol. 3. – № 6. – P. 1821–1826.

325. Zhang T. Poly(m-aminobenzene sulfonic acid) functionalized single-walled carbon nanotubes based gas sensor / T. Zhang, S. Mubeen, E. Bekyarova, B. Y. Yoo, R. C. Haddon, N. V. Myung, M. A. Deshusses // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – №

16. – P. 165504.

326. Song H. Morphology optimization of CVD graphene decorated with Ag nanoparticles as ammonia sensor / H. Song, X. Li, S. Guo, W. Liu, X. Wang // *Sensors Actuators B Chem.* – 2017. – Vol. 244. – P. 124–130.

327. Li X. Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO₂ microspheres for selective room-temperature gas sensors / X. Li, Y. Zhao, X. Wang, J. Wang, A. M. Gaskov, S. A. Akbar // *Sensors Actuators, B Chem.* – 2016. – Vol. 230. – P. 330–336.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

231

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 184046

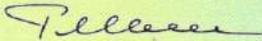
**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ
ГРАФИТОВЫХ НАНОПЛАСТИН**

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(RU)**

Автор: **Баннов Александр Георгиевич (RU)**

Заявка № 2017142016
Приоритет полезной модели 01 декабря 2017 г.
Дата государственной регистрации в
Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации 12 октября 2018 г.
Срок действия исключительного права
на полезную модель истекает 01 декабря 2027 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивалиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 170335

**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(RU)**

Авторы: **Шибяев Александр Анатольевич (RU), Попов Максим
Викторович (RU), Баннов Александр Георгиевич (RU)**

Заявка № 2016146423

Приоритет полезной модели 25 ноября 2016 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации 21 апреля 2017 г.Срок действия исключительного права
на полезную модель истекает 25 ноября 2026 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 173850

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ ГРАФИТОВЫХ НАНОПЛАСТИН

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**
(RU)

Авторы: **Шибает Александр Анатольевич (RU), Попов Максим
Викторович (RU), Баннов Александр Георгиевич (RU),
Курмашов Павел Борисович (RU)**

Заявка № 2017109958

Приоритет полезной модели 24 марта 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных

моделей Российской Федерации 14 сентября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 24 марта 2027 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Иванев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 175936

СУПЕРКОНДЕНСАТОР

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(RU)**

Авторы: **Попов Максим Викторович (RU),
Баннов Александр Георгиевич (RU)**

Заявка № 2017119144

Приоритет полезной модели 31 мая 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре полезных
моделей Российской Федерации 25 декабря 2017 г.

Срок действия исключительного права

на полезную модель истекает 31 мая 2027 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность:

д.т.н. Кувшинову Геннадию Георгиевичу за науку, неоценимую и всестороннюю поддержку;

д.х.н. Уварову Николаю Фавстовичу за помощь в проведении измерений электрофизических свойств композитов и обработке экспериментальных данных;

к.т.н. Крутскому Юрию Леонидовичу за помощь в проведении термической обработки, исследовании углеродных материалов и ценные рекомендации;

Ph.D. Anton Manakhov за помощь в проведении плазменной функционализации активных материалов газовых сенсоров и рентгенофотоэлектронную спектроскопию;

Ph.D. Lenka Zajíčková и Ph.D. Ondřej Jašek за работу над газовыми сенсорами и плодотворное обсуждение полученных данных;

к.х.н. Ухиной Арине Викторовне за рентгенофазовый анализ и к.х.н. Максимовскому Евгению Анатольевичу за растровую электронную микроскопию;

к.х.н. Юсину Степану Ивановичу за проведение исследований суперконденсаторов;

Моим коллегам по кафедре к.т.н. Попову Максиму Викторовичу, к.т.н. Курмашову Павлу Борисовичу, Брестеру Андрею Евгеньевичу, Лапекину Никите Игоревичу, Шестакову Артему Александровичу за помощь в проведении исследований и обсуждение данных.