Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

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

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск.

Официальные оппоненты:

Профессор, доктор физико-математических наук, **Окотруб Александр Владимирович**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), заведующий лабораторией

Профессор, доктор химических наук, Дьячкова Татьяна Петровна, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), профессор.

Ведущая организация АО «НИИграфит», г. Москва.

Защита состоится «12» мая 2022 года в 11.00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.02 Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9, аудитория 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <u>http://muctr.ru</u> Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «11» марта 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.2.6.02 доктор химических наук

Козловский Роман Анатольевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 (УНВ), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), одностенные углеродные нанотрубки) и графитоподобные материалы (графитовые нанопластинки (ГНП), оксид графита (ОГ), восстановленный оксид графита (вОГ) и другие). Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных данным материалам, наиболее остро возникает вопрос применения результатов многочисленных исследований для масштабного производства этих материалов определенные требования потребителей (промышленных под случае возникает предприятий). множество проблем, В этом связанных масштабированием определенных методик синтеза и модификации, недостаточности информации об оптимальных параметрах процессов, что мешает их успешному внедрению в 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. Следует выделить следующие основные компании, которые производят такую продукцию: 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 актуальностью обладают исследования, направленные создание высокоэффективных нановолокнистых углеродных материалов на И графитоподобных материалов, исследование основных закономерностей «синтезформирования свойства» с целью 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.

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 текстурных характеристик углеродных наноматериалов необходимо для ИХ И практического применения. С научной точки зрения особенно важным является выяснение роли синтеза И модификации нановолокнистых углеродных материалов И графитоподобных материалов формировании характеристик функциональных В приложений: полимерные композиционные материалы, суперконденсаторы и газовые сенсоры.

Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете.

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 нанопластинки) 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 NaNO₃-H₂SO₄, 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 физикохимические характеристики графитовых нанопластинок и их удельную емкость в суперконденсаторах; •Определить оптимальные параметры синтеза МУНТ непосредственно на Si/SiO₂ 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 C₂H₂;

•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 0,1–10⁶ 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°С) 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 С:О (ат., по данным РФЭС) 0,52–2,33 и температурами восстановления 154–188°С 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 NH₃, соответственно).

Практическая значимость работы. На основе проведенных экспериментальных исследований по получению композитов эпоксидная смола/нановолокнистые углеродные материалы предложены новые подходы к модификации углеродных наноматерилов 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 сенсоров аммиака, высокочувствительных газовых 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.

5

Научные положения, выносимые на защиту:

•Зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости эпоксидных композитов от частоты переменного поля в диапазоне 0,1–10⁶ Гц при добавлении широкого набора углеродных нановолокнистых наполнителей, отличающихся различными структурными, поверхностными и текстурными характеристиками;

•Получен ряд регрессионных уравнений, описывающих влияние параметров получения восстановленного оксида графита методом программируемого нагрева оксида графита при сравнительно низких температурах (250–350°С) 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 С:О (ат., по данным РФЭС) 0,52–2,33 и температурами восстановления 154–188°С 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).

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 (0,1–10⁶ Гц). 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 нанопластинки были получены ультразвуковым диспергированием восстановленных оксидов графита. Графитовые нанопластинки, оксиды графита и восстановленные оксиды графита тестировали в суперконденсаторах (в H₂SO₄ 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 (КРспектроскопии). Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия изучения термического использовались для 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).

Достоверность научных положений и выводов, сформулированных в работе, обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов

исследования: просвечивающей и растровой электронной микроскопии, ИК- и КРспектроскопии, 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 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 школаконференция (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 12-й «Композит-2016» (Энгельс, 2016), международная конференция форум стратегических технологий IFOST-2017 (Ульсан, Южная Корея, 2017), международная органических веществ» конференция «Технология (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. Результаты работы доложены на 8 конференциях за последние 5 лет, в том числе 6 международных.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность исследования, сделана постановка цели и задач исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов, проведено описание основных положений, выносимых на защиту, проведена оценка достоверности полученных результатов.

<u>В главе 1</u> проанализированы основные работы, посвященные синтезу и модификации нановолокнистых углеродных материалов, а также графитоподобных материалов различного назначения. Проведен анализ закономерностей изменения физико-химических свойств углеродных материалов в зависимости от параметров их синтеза и модификации.

<u>В главе 2</u> описаны основные объекты и методы исследований.

Синтез нановолокнистого углерода и создание эпоксидных композитов. Нановолокнистые углеродные материалы (НУМ), которые исследовались в данной работе, получали каталитическим разложением метана в пилотном реакторе с виброожиженным слоем. Были получены НУМ со структурой «вложенных конусов» (НВУ-1), «колода карт» (НВУ-2), МУНТ (НВУ-3). Основные характеристики и параметры синтеза НУМ показаны в таблице 1. Так же в работе использовали коммерческие МУНТ, произведенные компанией Shenzhen Nano-Tech Port Co.

Таблица 1 – Маркировка образцов НУМ

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

Модифицирование НУМ проводили при использовании термической обработки (1700-2600°С в течение 0,5-3 ч) в печи Таммана (таблица 2) и высокоэнергетического измельчения в центробежно-планетарной мельнице.

Таблица 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

Высокоэнергетическое измельчение в центробежно-планетарной мельнице АГО–2С применялось для модификации углеродных материалов. Обработка образцов производилась при центростремительных ускорениях шаров 10-20g (g – ускорение свободного падения, g=9,81 м/c²) и продолжительности 2–12,5 мин (таблица 3).

Таблица 3 – Маркировка образцов НУМ, которые подвергали высокоэнергетическому измельчению

Обозначение	Центростремительное ускорение шаров, ·g (м/c 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

Было проведено исследование композиционных материалов на базе эпоксидного олигомера и нановолокнистых углеродных материалов. Массовая концентрация НУМ в композите *p*, используемая в работе, для удобства выражалась, как отношение массы наполнителя к массе чистой смолы (1) (что соответствует содержанию наполнителя на 100 частей чистой неотвержденной эпоксидной смолы):

$$p = \frac{m_{HYM}}{m_{\Im C}} \cdot 100\%, \tag{1}$$

где $m_{\rm HYM}$ – масса НУМ в композите, г; $m_{\rm 9C}$ – масса эпоксидной смолы (ЭС) в композите, г.

Для приготовления композитов ЭС/НУМ использовались следующие методы: 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) (таблица 4).

Таблица 4 – Маркировка образцов композитов, которые были приготовлены с использованием различных методов

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					
	использованием растворителя (МП)					
ЭС/НВУ-1 УЗС	УЗ-диспергирование НУМ в ЭС (УЗС)					
ЭС/НВУ-1 УЗР	УЗ-диспергирование НУМ в растворителе (УЗР)					

Зависимости электрофизических свойств композитов (электрическая проводимость, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость) от частоты композитов были измерены двухконтактным методом с использованием прибора Novocontrol Beta K при 25±2°C в частотном диапазоне 0,09 Гц–1 МГц. Другие приборы так же использовали для дублирования измерений МНИПИ Е7-20, Hewlett Packard HP 4284A, МНИПИ Е7-25. Относительная погрешность измерений составляла не более ±1%. 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.

Синтез оксида графита. Различные типы оксидов графита, которые отличались методикой синтеза, были получены с использованием модифицированного метода Хаммерса (Hummers) из порошка ниппельного мелкодисперсного графита. Пять образцов были получены с использованием различных модифицированных методик. Краткое описание методик синтеза образцов №1–5 показано на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема синтеза образцов ОГ №1–3 (а) и №4, 5 (б)

Была проведена оценка динамики синтеза ОГ с помощью отбора проб из реакционной смеси. Обозначение образцов представлено в таблице 5. Пробы образца малого объема (30-50 мг) отбирали из реакционной смеси в процессе синтеза ОГ по модифицированному методу Хаммерса.

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

Таблица 5 – Параметры методики отбора проб

Восстановление оксида графита с использованием программируемого нагрева. Восстановленные оксиды графита были получены из оксидов графита разной степени окисленности. Для получения использовали два образца ОГ: №1 и №3, методика которых была представлена выше. ОГ определенной массы помещали в барабан, выполненный из нержавеющей стали с плотно закручивающейся крышкой и помещали в муфельную печь. Нагревание производили, начиная с температуры 25±2°С до определенной конечной температуры нагрева (t, °C). Нагревание в муфельной печи производилось с заданной скоростью нагрева (u, °С/мин). После достижения конечной температуры нагрева образец выдерживался в печи определенное время (т, мин). Для исследования влияния условий синтеза на свойства вОГ, эксперименты проводились при различных комбинациях вышеперечисленных параметров: u = 5 и 15°С/мин, t = 250 и 350°С, $\tau = 5$ и 55 мин. Для направленного сокращения числа опытов использовался метод планирования были эксперимента. качестве параметров оптимизации выбраны следующие В характеристики вОГ: насыпная плотность и выход вОГ; удельная емкость вОГ при его использовании в качестве электродного материала в суперконденсаторах (в H₂SO₄ электролите). Матрица планирования эксперимента приведена в таблице 6.

Таблица 6 – Ма	трица	планирования	эксперимента	ПО	получению	вОГ	методом
программируемого наг	рева						

Номер		x ₁	X ₂		X3	
опыта	Код	Температура	Код	Скорость	Код	Продолжительность
		нагрева (t),		нагрева		изотермической
		°C		(u),		выдержки (τ), мин.
				°С/мин		
1	+	350	I	5	-	5
2	+	350	+	15	+	55
3	-	250	+	15	-	5
4	-	250	-	5	+	55

Исследование сорбщионных характеристик оксидов графита и восстановленных оксидов графита. Проводились эксперименты по сорбции метиленового голубого и $K_2Cr_2O_7$ восстановленными оксидами графита и оксидами графита. Определение концентрации проводили до и после сорбции фотокалориметрически по интенсивности полос поглощения 440 нм (бихромат калия) и 350 нм (метиленовый голубой) с использованием метода градуировочного графика. Адсорбция проводилась при комнатной температуре ($25\pm2^{\circ}C$). Время сорбции варьировалось в диапазоне 1–30 мин.

Получение графитовых нанопластинок. Графитовые нанопластинки (ГНП) были получены ультразвуковым диспергированием вОГ (22±2 кГц, 10 Вт/см³, 30 мин) в органических растворителях различной полярности (диметилсульфоксид, хлороформ, пропанол-2) (таблица 7).

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

Таблица 7 – Маркировка образцов

Обработка графитовых нанопластинок в растворах азотной кислоты. Для повышения емкостных характеристик суперконденсторов, графитовые нанопластинки ТРГД обрабатывали в растворах азотной кислоты с различной концентрацией (0,1–5 М). Условное обозначение образцов приведено в таблице 8.

Таблица 8 – Концентрация азотной кислоты и обозначение образцов

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

Методика создания и тестирования суперконденсаторов на базе исследуемых углеродных материалов. Образцы оксидов графита, восстановленного оксида графита, графитовых нанопластинок тестировались в качестве электродов, используемых для суперкондесаторов, методом циклической вольтамперометрии. Вольтамперные кривые были измерены по 3-х электродной схеме (в 3,5 М H₂SO₄). Скорость развертки потенциала варьировалась от 2 до 10 мВ/с. Удельная емкость определялась по формуле:

$$C_{yg} = \frac{J}{v \cdot m}, \qquad (2)$$

где С_{уд} – удельная ёмкость материала, Ф/г; m – масса материала в рабочем электроде, г; J – суммарный ток (J=J_к+J_a), который определяется по вольтамперной кривой при 500 мВ, мА; v – скорость развёртки потенциала, мВ/с.

Синтез многостенных углеродных нанотрубок на Si/SiO₂ сенсорных подложках. Синтез многостенных углеродных нанотрубок производился на Si/SiO₂ подложках (8 мм х 8 мм) для создания газовых сенсоров. Осаждение производилось в CBЧ-плазменном реакторе. В качестве прекурсора металлического катализатора использовали Fe(CO)₅ (мощность разряда 210 Вт, время осаждения 15 с). Осаждение МУНТ на систему катализатора на Si/SiO₂ подложке проводили в горизонтальном кварцевом реакторе в диапазоне температур 600–700°C из C₂H₂. Время роста варьировалось в диапазоне 10–60 мин. Маркировка образцов, в зависимости от параметров синтеза, приведена в таблице 9.

Образец	Температура роста	Время	Время роста,
	и восстановления,	восстановления, мин	МИН
	°C		
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

Таблица 9 – Маркировка образцов МУНТ в зависимости от параметров их получения

Плазменная функционализация многостенных углеродных нанотрубок на Si/SiO₂ сенсорных подложках. Образец CNT600-10 модифицировали в плазме. Осаждение слоев функциональных групп производилось в плазме с диэлектрическим барьером (DBD-разряд) в результате сополимеризации ацетилена и малеинового ангидрида. Мощность разряда – 20 Вт. Обработка сенсора производилась в течение 2–7 мин.

Плазменная функционализация многостенных углеродных нанотрубок малеиновым ангидридом, совмещенная с обработкой в кислородной плазме. Для повышения сенсорных свойств газовых сенсоров использовали более интенсивную методику функционализации. Для обработки использовали систему МУНТ на подложке Si/SiO₂. МУНТ были получены PECVD осаждением в смеси Ar/CH₄/H₂ в течение 30 с. Плазменная обработка проводилась путем двух последовательных обработок: обработка в кислородной плазме и сополимеризация малеинового ангидрида в плазме малеиновый ангидрид-C₂H₂. Обработка в кислородной плазме проводилась в радиочастотной плазме низкого давления (13,56 МГц) с емкостной связью. Далее производилась обработка в

плазме малеиновый ангидрид-C₂H₂. Разряд инициировался синусоидальным напряжением с частотой 5,4 кГц. Мощность – 12 Вт. Обработка сенсора производилась в течение 2 мин.

Исследование оксида графита в качестве активного материала газовых сенсоров. Оксид графита, синтезированный по модифицированному методу Хаммерса, наносили на Si/SiO₂ подложку (температура подложки 80°С) методом аэрозольного распыления суспензии ОГ в диметилформамиде.

Методика тестирования газовых сенсоров на базе углеродных наноматериалов. Газовый сенсор (активный материал на Si/SiO₂ подложке с Au контактами) тестировали на установке динамического типа (рисунок 2), которая позволяла организовать подачу различных концентраций аммиака (10–1000 ppm) в смеси N_2+O_2 (по составу смесь соответствовала воздуху). Тестирование проводилось при температурах 20–200°С (±2°С) в широком диапазоне относительной влажности воздуха 2–85%. Для оценки селективности газовых сенсоров помимо NH₃ также использовали H₂ и изо-C₄H₁₀.

Сопротивление сенсора измеряли по двухточечному методу между двумя электродами, нанесенными на активных материал при напряжении смещения 1 В. Вольтамперные характеристики сенсоров тестировались в диапазоне напряжений от –5 В до +5 В.

Методы исследования углеродных материалов. Углеродные материалов исследовали с использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа, позволяющих оценить структурные, морфологические, текстурные



характеристики материалов R совокупности с анализом химического состава материала на поверхности и в объеме. Снимки поверхности углеродных материалов были получены растровой электронной микроскопией (РЭМ). Элементный состав образцов определяли с энергодисперсионного помощью анализа (анализатор был сопряжен с растровым электронным микроскопом). Структура И

углеродных наноматериалов и каталитических наночастиц на Si/SiO₂ морфология подложке для газовых сенсоров дополнительно исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Атомно-силовая микроскопия использовалась для исследования поверхности активных материалов газовых сенсоров. Рентгенофазовый анализ (РФА) использовался для оценки степени графитации, размера кристаллитов образцов (Си Кα-излучение, λ=0,154 нм). Метод низкотемпературной адсорбции азота (при 77 К) использовался для оценки текстурных характеристик. Насыпная плотность материалов измерялась по ГОСТ 25699.14-93. Термогравиметрия (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) использовалась для исследования поведения материалов при нагревании. Химический состав поверхности образцов оценивали с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Определение количественного состава функциональных групп оксида графита проводилось с помощью титрования по методу Боэма (Boehm).

В<u>главе 3</u> были представлены результаты изменения электрофизических свойств эпоксидных композитов на базе нановолокнистого углеродного материала, взятого с

различной концентрацией, с использованием различных методов приготовления и обработки наполнителя. Для приготовления композиций использовали материалы различной структуры: «вложенных конусов» (HBY-1), карт» (HBY-2), «колода «цепеобразные нановолокна» НВУ-3. Были получены частотные зависимости электрофизических свойств композитов ЭС/НВУ-1, которые были получены методами ультразвукового диспергирования НУМ в ЭС и механического перемешивания в широком диапазоне концентраций наполнителя *p*=0-45 масс. %. Сравнение методов приготовления



композитов ЭС/НВУ-1, показало предела применимости наличие каждого из методов в зависимости от концентрации наполнителя. При использовании УЗ-диспергирования НУМ растворителе (ацетон) В наилучшие электрофизические свойства были достигнуты при сравнительно малых концентрациях наполнителя HBV-1 (p<35 масс. %). Композиты, которые были получены методом УЗ-диспергирования НВУ-1 в ЭСК показали наилучшие электрофизические свойства только при концентрации *p*>35 масс. %

(рисунок 3). Такие различия в роли метода приготовления можно связать с формирование разного порога перколяции для определенного метода. В то же время, метод приготовления композитов в значительной степени определяет не только величину порога перколяции, но также меняет величину прироста электрофизических свойств композиции, который возникает при прохождении данного порога.

Описание экспериментальных зависимостей электрофизических свойств композитов ЭС/НВУ-1 УЗС в зависимости от объемной доли наполнителя и частоты переменного поля $\sigma(\phi, f)$ и $\varepsilon(\phi, f)$ проводилось с использованием теории перколяции и теории эффективной среды. Было показано, что феноменологическое перколяционное уравнение позволяет описать экспериментальные данные в сравнительно узком диапазоне: f>100 кГц и $\phi=0,05-0,138$. Для описания более широкого диапазона подходит обобщенное правило смесей: f>1 кГц и $\phi<0,161$ (для проводимости), f>1 кГц и $\phi<0,101$ (для диэлектрической проницаемости).

Было установлено, что термическая обработка, несмотря на то, что приводит к повышению электрической проводимости НУМ, вызывает снижение электрофизических свойств композитов независимо от их исходной структуры, текстурных характеристик и дефектности (рисунок 4). Композиты ЭС/НВУ-1 на базе графитированного наполнителя показывают диэлектрическую проницаемость ниже по сравнению с необработанным НВУ-1. Данный эффект может быть полезен для управления электрофизическими свойствами (например, диэлектрической проницаемостью) при использовании таких полимеруглеродных композитов в области диссипации статического разряда. Такое падение электрофизических свойств композитов на базе углеродных нановолокон и многостенных углеродных нанотрубок может быть вызвано снижением вклада межфазной поляризации в диэлектрические потери и формированием специфической матрице эпоксидного олигомера.

Сравнительно неисследованным способом обработки углеродных наноматериалов в общем и углеродных нановолокон, в частности, являлось высокоэнергетическое измельчение. С использованием различных методов анализа (КР-спектроскопия, ПЭМ, РФЭС, низкотемпературная адсорбция азота) было установлено влияние PΦA. высокоэнергетического измельчения на физико-химические характеристики УНВ. Было установлено, что воздействие интенсивных механических напряжений вызывает снижение отношения L/D нановолокон, вызывая рост дефектности материалов. Короткие нановолокна в свою очередь образуют плотные агрегаты. Измельчение – это процесс, который может состоять из многократных процессов агрегации и дезагрегации, поэтому и текстурные характеристики (например, удельная площадь поверхности, размер пор, объем пор) и степень дефектности материалов могут, как расти, так и падать по сравнению с исходным образцом при различной продолжительности измельчения (таблица 10).



Рисунок 4 – Электрофизические характеристики эпоксидных композитов с добавлением термически обработанного HBУ-1 (*p*=10 масс.%)

Это указывало на то, что в процессе измельчения материал претерпевает множество структурных трансформаций.

Таблица 10 – Текстурные характеристики измельченного образца НВУ-1 (по данным низкотемпературной адсорбции азота)

	Илепьная плошаль	Удельная	Доля мезопор, %
Образец	поверхности (общоя) м ² /г	площадь	
Образец		поверхности	
	(оощая), м /1	мезопор, м ² /г	
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
HBV-1-15g/5 HBV-1-15g/7,5 HBV-1-15g/10 HBV-1-15g/12,5	116 128 126 130	110 118 124 119	94,8 92,2 98,4 91,5

Использование <u>НУМ</u>, которые подвергали высокоэнергетическому измельчению, позволило повысить электропроводность и диэлектрическую проницаемость композитов на базе эпоксидного олигомера DER-331 (рисунок 5). Рост электрофизических характеристик в таких композитах можно связать с более низким размером частиц, что приводит к росту поверхности контакта между фазами. Было показано, что наибольшую электрическую проводимость показали композиты на базе измельченных углеродных нановолокон HBУ-1 (центростремительное ускорение шаров 15g, продолжительность обработки 7,5 мин) и эпоксидного олигомера DER-331. В то же время, использование более высоких ускорений позволяет еще сильнее повысить электрофизические свойства. Так, высокочастотную диэлектрическую проницаемость удалось получить на уровне ε_{∞} =14 при *p*=10 масс. % для композита ЭС/HBУ-1-20g/10 (ε_{∞} =6 для композита ЭС/HBУ-1 с необработанным наполнителем).



Рисунок 5 – Электрофизические свойства эпоксидных композитов на базе измельченных углеродных нановолокон (p=10 масс.%) при различной продолжительности измельчения (центростремительное ускорение шаров 15g)

Анализ ПЭМ-снимков композитов ЭС/НВУ-1 позволил сделать допущение с целью разработки модифицированного правила смесей для того, чтобы повысить точность описания экспериментальных данных электрофизических свойств $\sigma(\phi,f)$ и $\varepsilon(\phi,f)$ в широком диапазоне объемных долей углеродного материала и частот переменного поля. Было получено модифицированное правило смесей, которое базировалось на предположениях о специфической морфологии включений УНВ в эпоксидной матрице. УНВ в матрице представлены главным образом глобулярными плотными агрегатами (рисунок 6). Электрическую проводимость таких агрегатов можно представить в виде эквивалентной схемы. Данная схема включает проводимость наполнителя – УНВ σ_f^* (идеальная RC-цепочка, включающая



элемент постоянной фазы ($i \cdot A(\omega)^{\alpha G}$)). Две такие цепочки соединены последовательно.

Предполагается, что содержание эпоксидной смолы на поверхности агрегата больше и ее проникновение вглубь ниже, поэтому электрическое сопротивление стенок таких структур будет выше по сравнению с сопротивлением «ядра» агрегата. Таким образом, обобщенное правило смесей дополняется слагаемым $\sigma_{\rm G}$ (4),которое соответствовало проводимости агрегатов УНВ.

Уравнения (3) и (4) позволили достаточно хорошо описать электрическую проводимость и диэлектрическую проницаемость композитов

ЭС/НВУ-1 в расширенных диапазонах частот и объемных долей углеродного наполнителя:

*f>*2 кГц и *ф>*0,04 (для электропроводности), *f>*10 Гц и *ф>*0,1 (для диэлектрической проницаемости).

$$\sigma_{c}^{\alpha_{1}\cdot(1-\phi_{A})+\alpha_{2}\cdot\phi_{A}} = \phi_{A}\cdot\sigma_{G}^{\alpha_{1}\cdot(1-\phi_{A})+\alpha_{2}\cdot\phi_{A}} + (1-\phi_{A})\cdot\sigma_{m}^{\alpha_{1}\cdot(1-\phi_{A})+\alpha_{2}\cdot\phi_{A}}, \quad (3)$$
$$\sigma_{G} = [(\sigma_{f}^{*})^{-1} + [(i\cdot A(\omega))^{\alpha G} + \sigma_{wall}]^{-1}]^{-1}, \quad (4)$$

В <u>главе 4</u> представлены результаты исследования синтеза и свойств оксида графита и родственных материалов функционального назначения. Различные оксиды графита были получены с использованием модифицированного метода Хаммерса (Hummers). Оригинальные работы Хаммерса показали необходимость использования в качестве одного из реагентов воду. Такой подход имеет некоторые недостатки, связанные с проблемой масштабирования процесса, сильным разогревом реакционной смеси, что может привести к выбросам паров реагентов и микровзрывам.

Была предпринята попытка повысить эффективность окисления графита. В модифицированной методике (соответствует образцу №3) реакционную смесь вливали в лед. Такой подход позволил ввести большее количество воды, и температура смеси при этом повысилась незначительно. Помимо охлаждения смеси было реализовано введение большего количества воды в систему, что закономерно выражалось в более высокой концентрации кислородсодержащих функциональных групп. По данному методу объем пероксида водорода, вводимый в смесь, повышается. Это привело к более полному удалению частиц диоксида марганца из образца и закономерно к выделению большего количества кислорода.

Была проведена оценка влияния ряда параметров синтеза оксидов графита (время предварительной выдержки, соотношения реагентов) на состав функциональных групп. Было установлено, что предварительная выдержка графита в системе NaNO₃–H₂SO₄ не приводила к значительному росту степени окисленности материала, поэтому время синтеза сократилось до 105 мин. При этом важным параметром является отношение взятых реагентов к количеству исходного графита, снижение которого сильнее отражалось 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.

На рисунке 7 представлены РЭМ-микрофотографии и дифрактограммы образцов №1-3. В общем случае, полученные материалы представляли собой графит, поверхность которого покрыта изогнутыми графитовыми пакетами, что указывало на его значительную разупорядоченность. Образец №3 отличался большей дефектностью и был значительно сильнее разупорядочен, по сравнению с №1 и №2. Методом РЭМ на поверхности образца №3 были обнаружены частицы MnO₂.

Данные энергодисперсионной спектроскопии показали содержания кислорода в образцах №1, №2, №3: 32,81 ат.%, 31,12 ат.% и 33,15 ат.%, соответственно. Атомные соотношения элементов С:О: №1 – 2,02; №2 – 2,2; №3 – 1,98, что подтверждает несколько большее образование функциональных групп в образце №3. Полученные оксиды графита исследовали в качестве прекурсоров для получения восстановленных оксидов графита.



Рисунок 7 –РЭМ-микрофотографии (a-e) (a, б – №1, в, г – №2, д, е – №3) и дифрактограммы (ж) (Си Ка, λ=1,54 Å) образцов оксидов графита

Текстурные характеристики образцов ОГ и вОГ приведены в таблице 11. В таблице также приведены значения удельной емкости суперконденсаторов, в качестве электродов которых используются исследуемые углеродные материалы (электролит 3M H₂SO₄, скорость развертки 2 мB/c).

Таблица 11 – Текстурные характеристики исследуемых образцов ОГ (№1-3), вОГ (маркировка №1-Т, №3-Т) и удельная емкость суперконденсаторов на базе ОГ и вОГ

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, Å	Удельная емкость*, Ф/г
Nº1	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 (восстановленн ый ОГ)	287	1,827	263	7
№3-Т (восстановленн ый ОГ)	157	0,919	239	8

* При скорости развертки 2 мВ/с.

Термически восстановленный оксид графита показал значительно более высокую пористость по сравнению с ОГ. Было установлено, что удельная площадь поверхности, объем пор и средний размер пор существенно возрастали при восстановлении оксида

графита. Образец вОГ, полученный из оксида графита с меньшей окисленностью (№1-Т), показал более высокие текстурные характеристики по сравнению с образцом с более высоким содержанием кислорода. Данные циклической вольтамперометрии показали, что несмотря на низкую удельную площадь поверхности, оксиды графита показывают сильное различие в удельной емкости (рисунок 8).



При этом было установлено, ЧТО емкость восстановленных удельная оксидов графита была очень низкой, несмотря на их более высокую пористость по сравнению с оксидами графита. С одной стороны, тот факт, что оксиды графита удельной площадью с поверхности 2-4 м²/г показывают более высокие электрохимические характеристики сравнении В С восстановленными оксидами графита с развитой пористостью достаточно сложно интерпретировать. В данном случае, высокая концентрация кислородсодержащих функциональных оксидах графита групп В оказывает определяющее влияние на емкость. Таким образом, применение оксидов графита в качестве электродных материалов ДЛЯ предпочтительным по сравнению с ИХ

суперконденсаторов представляется более восстановленными модификациями.

Впервые было проведено исследование динамики синтеза оксида графита, полученного по модифицированному методу Хаммерса. При проведении синтеза по модифицированному методу Хаммерса отбирали пробы оксида графита массой 30–50 мг, в различные промежутки времени (методика отбора проб отражена в таблице 5). По данным ТГ/ДСК (рисунок 9) было установлено, что наиболее сильное окисление зафиксировано после 10 мин с момента добавления KMnO₄.



Рисунок 9 – ТГ-(а) и ДСК-кривые (б) полученных образцов (Аг, скорость нагрева – 1°С/мин)

В то же время образование оксида графита можно установить по наличию экзотермического ДСК-пика. Поэтому интеркаляция графита начиналась после 30 мин с момента начала синтеза, что совпадает с повышением температуры реакционной смеси до 35°С. В соответствии с данными ЭДС, образцы ОГ-2 и ОГ-3 содержали больше кислорода по сравнению с остальными образцами и значения С:О составили 0,51 и 0,54, соответственно. Отношение С:О образцов ОГ-4 и ОГ-5 находились на примерно одинаковом уровне – 2,0.

Трансформации фазового состава образцов графита при их окислении по модифицированному методу Хаммерса представлены на рисунке 10. Фаза графита присутствовала у всех образцов ($2\theta=26^{\circ}$) и ее концентрация снижалась с ростом времени синтеза. Как можно видеть из рисунка 10, по площади 002 рефлекса можно сделать вывод, что количество фазы графита наибольшее в образце ОГ-1, что также подтверждается ЭДСданными (атомное отношение C:O – 13). Присутствие на рентгенограммах пиков с углом 20 менее 26° можно отнести к образованию оксида графита. Добавление КМпO₄ приводило к появлению рефлексов, относящихся к MnO₂ фазе в составе образца ОГ-3 (MnO₂ соответствует карточке PDF базы данных #72-1982). Содержание данной фазы, определенное с помощью программы анализа профилей пиков Powder Cell 2.4 – 31,8 ат.% MnO₂. Согласно данным 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 Н₂О₂, который приводит к его растворению. Различия В интегральной 002 интенсивности рефлекса для образцов ОГ-ΟΓ-5 могут 4 И быть связаны с сильным окислением графита И образованием оксида графита, В результате добавления H₂O₂.

В РФЭ спектрах первые два интенсивных пика при 284,3–284,4 эВ и 285,0–285,2 эВ соответствовали атомам углерода в sp² гибридизации и атомам

углерода в sp³ гибридизации (С–С, С–Н связи). Отношение интенсивности данных двух пиков, соответствующее степени графитации образцов ОГ, изъятых из реакционной смеси в различные промежутки времени, показало постепенное ее снижение: 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, соответствовали углероду химически связанному одинарной связью с кислородом (С–О); углероду, связанному двойной связью с кислородом (С=О) и углероду в составе карбоксильных С(О)О групп, соответственно.

Анализ динамики синтеза оксида графита, синтезированного по модифицированному методу Хаммерса, показал, что наиболее интенсивное образование функциональных групп

имеет место на этапах добавления воды и пероксида водорода. При этом, данные РФЭС показали наиболее интенсивный рост количества С–О и С=О 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.

Более детально были проведены исследования по получению восстановленного оксида графита методом программируемого нагрева. Для этого использовали два образца оксидов графита с различной окисленностью (маркировка образцов №1 и №3 на стр. 10). С использованием метода направленного планирования эксперимента впервые были получены регрессионные зависимости параметров синтеза (температура нагрева x_1 , скорость нагрева x_2 , продолжительность выдержки при постоянной температуре x_3) и выхода, а также насыпной плотности вОГ (таблица 12). Для получения использовался метод динамического нагрева оксида графита с контролируемой скоростью (5–15°С/мин) и изотермической выдержкой при 250–350°С в течение 5–55 мин.

Таблица 12 – Матрица планирования эксперимента для оценки влияния параметров получения вОГ на показатели выхода и насыпной плотности

	1		1		1					
Номер	x ₁		x ₂		X ₃		y ₁ (Выход), %		у ₂ (Насыпная	
опыта									плотность), г/см ³	
	Код	t, °C	Код	u,	Код	τ,	Образ	Образец	Образе	Образ
				°С/мин		мин	ец №1	N <u></u> 23	Ц	ец
									№ 1	<u>№</u> 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

На основании обработки полученных данных, были сформулированы регрессионные уравнения для описания оптимальных условий получения восстановленного оксида графита, которые связывают выход, насыпную плотность и параметры синтеза. При синтезе вОГ из оксида графита №1 с меньшей степенью окисленности уравнение регрессии для нахождения выхода принимало следующий вид: \mathbf{y}_1 $y_1 = 63,317 - 9,158 \cdot x_1 + 4,242 \cdot x_2 - 5,783 \cdot x_3$ 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: $y_2 = 0,267 - 0,066 \cdot x_1 + 0,012 \cdot x_2 - 0,021 \cdot x_3$ $y_1 = 58,413 - 8,258 \cdot x_1 + 2,208 \cdot x_2 - 4,273 \cdot x_3$ И

соответственно.

Регрессионные уравнения, соответствующие изменению удельной емкости образцов вОГ, синтезированных из материалов больше окисленности (№3) и меньшей окисленности (№1) выглядели следующим образом: $y_3 = 59,045 - 48,55 \cdot x_1 + 7,06 \cdot x_2 - 14,025 \cdot x_3$ соответственно.

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 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 проходил полнее.

Таблица 13 – Отношение С:О (ат., по данным ЭДС) для восстановленных оксидов графита, полученных методом программируемого нагрева

Номер	Параметры получения вОГ:	Образец №1	Образец №3
опыта	x ₁ , x ₂ , x 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 материале, то можно увидеть, что его содержание достаточно весомое, то есть в вОГ функциональные группы при таком методе удалялись не полностью. Поэтому они могли вносить существенный вклад в удельную емкость. Удельная площадь поверхности (по БЭТ) составила 70 м²/г и 5 м²/г для образца 250°C, 5°C/мин, 55 мин методов №1 и №3, соответственно. Но в целом, в процессе сопоставление данных 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.

Было проведено исследование сорбционных характеристик полученных материалов на базе оксида графита. Адсорбция метиленового синего показала, что оксид графита и восстановленный оксид графита обладают практически близкой степенью извлечения, что связано с преимущественным вкладом карбоксильных групп в сорбционные характеристики. Именно количество карбоксильных групп оставалось неизменным (компонент, соответствующий данным группам присутствовал на C1s фотоэлектронных спектрах и составлял 4 ат.%) у исходного оксида графита и его восстановленной формы (нагрев со скоростью 20°С/мин с изотермической выдержкой при 500°С в течение 30 мин).

<u>Ультразвуковым диспергированием восстановленного оксида графита в различных</u> <u>растворителях были получены графитовые нанопластинки.</u> Были получены образцы ГНП при диспергировании вОГ (частота 22,7–23 кГц, время 30 мин, удельная мощность 10 Вт/см³) в среде различных растворителей: диметилсульфоксиде, пропаноле-2, хлороформе (рисунок 11). Были получены изогнутые нанопластинки графита, морфология и отношение С:О которых сильно зависели от вида растворителя. Данные ЭДС показали, что содержание кислорода в образце ГНП существенно зависит от органического растворителя.

Ультразвуковая обработка приводила к повышению содержания кислорода. Диспергирование в изопропаноле приводило к наиболее близкому С:О по сравнению с Наиболее исходным образцом. низкое отношение показал образец. который диспергировали в хлороформе (ТРГХ). Таким образом, в данном растворителе происходит восстановление образца. Обработка в диметилсульфоксиде приводила к повышению содержания серы в материале. Так, ее концентрация по сравнению с исходным оксидом графита повысилась в ~2,5 раза. РФА показал снижение размеров кристаллитов в направлении перпендикулярном базисной плоскости на 15-25% по сравнению с исходным образцом.

Низкотемпературная адсорбция азота показала снижение удельной площади поверхности. С теоретической точки зрения, ультразвуковое диспергирование должно приводить к росту пористости. Фактически исходный образец показал 213 м²/г и пористость всех остальных образцов снижалась: 112,5 м²/г (хлороформ), 62 м²/г (диметилсульфоксид) и 40 м²/г (изопропанол). Можно предположить, что имело место так называемое «схлопывание» графитовых пакетов. Этот процесс сопровождался 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. Согласно анализу размеров пор все образцы показали себя полностью мезопористыми. Среди всех образцов, существенное отличие от других показал образец ТРГХ, который диспергировали в хлороформе (средний размер пор – 4 нм). Диспергирование в хлороформе приводило к повышению содержания микропор в общей удельной площади поверхности образца ТРГХ, в частности, их доля составила ~24% (S_{микро}=27 м²/г).

Предварительные данные по применению полученных выше образцов ГНП в суперконденсаторах показали низкие значения электрохимических характеристик, поэтому для их повышения проводилось <u>исследование обработки графитовых нанопластин в растворах HNO₃</u>. В качестве исходного образца был выбран образец, полученный диспергированием в диметилсульфоксиде (30 мин, 22 кГц).

Было установлено, что размеры и структура нанопластин практически не менялись после обработки, но с ростом концентрации азотной кислоты возрастало содержание кислорода в образце по сравнению с необработанным образцом. Как видно, даже обработка в сравнительно разбавленных растворах может изменять степень окисленности материала и отражаться на его удельной емкости. Содержание кислорода достигало своего максимального значения при обработке ГНП в 5 М растворе азотной кислоты.

Обработка ГНП в азотной кислоте способствовала снижению числа графеновых слоев n в кристаллите (направление оси c), так как наблюдалось значительное уменьшение размера кристаллитов. При обработке в HNO₃ число слоев снижалось по сравнению с исходными ГНП, что свидетельствовало о расщеплении пластинок на более тонкие.

Учитывая, что исходный материал ГНП показал очень малую емкость (4 Ф/г при 2 мВ/с) воздействие азотной кислоты на образец позволило значительно повысить этот показатель. Главной причиной низкой емкости ГНП остается недостаточное количество функциональных групп. Принимая во внимание достаточно высокую степень графитации материала и закономерно высокую проводимость, 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 и улучшить электрохимические характеристики суперконденсаторов.

Были проведены работы по исследованию применения программируемого нагрева для получения терморасширенного графита из интеркалированного графита. Было показано, что низкотемпературный нагрев интеркалированного графита (20°С/мин) до 400°С позволяет получить пористый терморасширенный графит с текстурными характеристиками значительно выше по сравнению с термоударом, классическим способом получения ТРГ. Данный метод отличается большей гибкостью и возможностью управлять текстурными характеристиками материалов, их насыпной плотностью и отношением С:О.



Рисунок 11 – РЭМ-микрофотографии образцов, полученных диспергированием в различных растворителях:

 $a, \delta - TP\Gamma, b, \Gamma - TP\GammaД, d, e - TPГП, ж, 3 - TPГХ$

В <u>главе 5</u> было проведено <u>исследование активных материалов для газовых сенсоров</u> на базе нановолокнистых углеродных материалов и оксида графита. Многостенные углеродные нанотрубки, были осаждены на Si/SiO₂ подложку непосредственно методом

CVD на Fe катализаторе, который предварительно осаждали в плазме за счет разложения Fe(CO)₅. Катализатор на подложке формировал наночастицы с размером 5–25 нм (рисунок 12). Диаметр МУНТ составил 10–40 нм, что подтверждает тот факт, что МУНТ росли преимущественно на наночастицах железа малого размера (5–25 нм). Бамбукоподобные структуры образовывались, главным образом, на частицах размером 50–120 нм.



Рисунок 12 – РЭМ- (а) и ПЭМ-микрофотографии (б) образца CNT600-10.

При 600°С и увеличенном времени осаждения 40 мин и 60 мин образовывались более длинные МУНТ и формировалась более плотная сеть нанотрубок на подложке, чем при 10 мин. В соответствии с данными ЭДС образца СNT600-10, массовое соотношение С:Fe составило 26,5 и оно увеличивалось до 85 и 107 для образцов СNT600-40 и CNT600-60, синтезированных в течение 40 мин и 60 мин, соответственно. Температуры выше 600°С приводили к повышению доли МУНТ в структуре материала и образованию еще более плотной структуры на поверхности подложки. По данным КР-спектроскопии было установлено, что более высокие температуры синтеза приводили к повышению степени упорядоченности МУНТ, но в то же время при более продолжительном времени роста роль температуры становилась меньше.

Наибольшим сопротивлением обладали образцы пленок МУНТ на Si/SiO₂ подложке, полученные при 600°С. Сопротивление падало с 38,60 до 2,72 кОм (время осаждения – 10 мин) при повышении температуры осаждения с 600 до 700°С.

Если рассматривать характеристики газовых сенсоров, то сопротивление всего набора сенсоров увеличивалось при контакте с аммиаком (рисунок 13) и отклик сенсоров при $25\pm2^{\circ}$ С по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃ находился в диапазонах 0,1-1,8%, 0,2-2,4% и 0,2-2,8%, соответственно.

Впервые были получены данные по отклику сенсоров при повышенной температуре (200°С) (рисунок 13б), при которой отклик сенсора снижался, но в то же время его восстановление после контакта с аммиаком было более полным.

Впервые была проведена совместная функционализация многостенных углеродных нанотрубок в кислородной плазме и смеси малеиновый ангидрид/С₂Н₂ и создан газовый сенсор аммиака на основе такого активного материала. Для обработки был специально получен образец длинных МУНТ, полученных в плазме (метод PECVD), которые обладали сравнительно высоким откликом по отношению к аммиаку до проведения обработки и отличались значительно большей длиной по сравнению с образцами МУНТ полученными выше.



Рисунок 13 – (а) Кривые отклика образца СNT600-10 по отношению к аммиаку при комнатной температуре и 200°С. Концентрация аммиака показана на графике. (б) Отклик сенсора CNT600-10 при комнатной температуре (закрашенные символы) и при 200°С (открытые символы), как функция от температуры осаждения при времени осаждения 10 мин

Было обнаружено, что такая обработка приводит к формированию структур типа



и после совместной плазменной обработки (в, г)

«ядро-оболочка», в которых наночастицы железа полностью покрыты углеродной оболочкой (рисунок 14).

Данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) также подтвердили наличие вышеописанных структур, которые представляли собой остатки углеродных нанотрубок и наночастицы, покрытые углеродной оболочкой (чехлом). Стоит отметить, что обработка в кислородной плазме позволила провести активацию поверхности для последующего

присоединения плазменных полимеров в процессе сополимеризации

малеинового ангидрида и C₂H₂, что можно наблюдать по данным РФЭС (рисунок 15).

Повышение электрического сопротивления газового сенсора с активным материалом типа «ядро-оболочка» 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, за счет осаждения полимерного покрытия.



Рисунок 15 – АСМ-изображения активного материала обработанного в плазме (а-в) и С1s РФЭ спектр наноструктурного активного материала, обработанного в плазме, и пики, соответствующие различным типам функциональных групп (г)

Отклик газовых сенсоров по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃ составил 7,1%, 9,0% и 11,7% (рисунок 16). Плазменная обработка привела к повышению чувствительности материала до 22,5%, 27,9% и 31,4%, соответственно. Таким образом, повышение отклика может быть вызвано повышением центров адсорбции аммиака на поверхности активного материала за счет осаждения кислородсодержащих функциональных групп.

Описание экспериментальных данных с помощью изотермы Ленгмюра указывали преимущественно на физическую природу адсорбции аммиака на активном материале сенсора, функционализированном в плазме.



Рисунок 16 – Сравнение отклика исходного сенсора и сенсора, модифицированного в плазме при комнатной температуре (а) и аппроксимация экспериментальных данных изотермой Ленгмюра (б)

<u>Было проведено исследование свойств оксида графита, используемого в качестве</u> активного материала газовых сенсоров для детекции аммиака. Поскольку ОГ получают жидкофазным методом, то для него не подходит метод осаждения CVD и PECVD. Нанесение ОГ аэрозольным методом на Si/SiO₂ подложки позволило создать сенсор с сопротивлением 7,2 кОм (при 25°С), которое возрастало в ходе контакта с аммиаком. Отклик сенсора варьировался в диапазоне от 2,5 до 10% в вышеуказанном диапазоне концентраций и низкой относительной влажности воздуха $\phi=3\%$. При этом рост концентрации аммиака в газовой смеси приводил к улучшению восстановления сенсора.

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 по отношению к аммиаку,

что можно связать с увлажнением поверхности ОГ. Отклик по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃ при φ =65% составил 22,2%, 22,5%, 29,6%, соответственно. Увеличение отклика может быть связано с повышенной адсорбцией аммиака на увлажненной поверхности ОГ. 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. Таким образом, ОГ может быть рассмотрен, как полупроводник ртипа и адсорбция электрон-донорных соединений приводит к повышению сопротивления сенсора. Достаточно высокая селективность сенсора по отношению к аммиака в высокой эффективности использования данного сенсора для определения утечек аммиака в холодильных установках, определения аммиака в промышленных газах (воздух, азот, углеводороды), а также в биомедицинских приложениях.

Выводы:

1. Установлены способы модификации нановолокнистых углеродных материалов, обеспечивающие заданные электрофизические свойства эпоксидных композитов необходимые для использования В качестве материалов антиэлектростатических покрытий и экранов для защиты от электромагнитного излучения. 2. Впервые получены регрессионные уравнения, связывающие параметры синтеза, такие как температура нагрева, скорость нагрева, время и температура изотермической выдержки, с характеристиками восстановленных оксидов графита (насыпная плотность, выход, удельная емкость), полученных из оксида графита различной степени окисленности. Для получения восстановленных оксидов графита был впервые предложен метод программируемого нагрева при сравнительно низких температурах 200-400°С и скоростях нагрева 5–15°С/мин.

3. Впервые исследована динамика изменения качественного и количественного состава поверхностных функциональных групп в оксиде графита при его получении по модифицированному методу Хаммерса. Установлено, что образование оксида графита начинается после 60 мин с момента начала синтеза, что совпадает с введением KMnO₄ в реакционную смесь.

4. Установлено влияние температуры и времени синтеза 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.

5. Впервые проведена плазменная функционализация нановолокнистых углеродных материалов сополимеризацией малеинового ангидрида и ацетилена, которая способствует осаждению кислородсодержащих функциональных групп на поверхность активного материала, используемого в газовых сенсорах аммиака. Отклик сенсора составил 22,5%, 27,9% и 31,4% по отношению к 100 ppm, 250 ppm и 500 ppm NH₃ при комнатной температуре, соответственно.

6. Показана эффективность использования невосстановленного оксида графита в качестве активного материала газовых сенсоров аммиака, работающих при комнатной температуре. Отклик сенсора варьировался в диапазоне от 2,5 до 10% в вышеуказанном диапазоне концентраций 100–1000 ppm и низкой относительной влажности воздуха φ=3%.

Основные положения диссертации отражены в публикациях в рецензируемых научных журналах и периодических изданиях, включенных в перечень ВАК:

1. Jašek, O. Controlled high temperature stability of microwave plasma synthesized graphene nanosheets / O. Jašek, J. Toman, D. Všianský, J. Jurmanová, M. Šnírer, D. Hemzal, A. G. Bannov, J. Hajzler, P. St'ahel, V. Kudrle // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2021. – Vol. 54. – P. 165201.

2. **Bannov, A. G.** Recent advances in ammonia gas sensors based on carbon nanomaterials / A. G. Bannov, M. V. Popov, A. E. Brester, P. B. Kurmashov // Micromachines. – 2021. – Vol. 12. – P. 186.

3. **Bannov, A. G.** Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation / A. G. Bannov, M. V. Popov, P. B. Kurmashov // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2020. - Vol. 142, iss 1. – P. 349-370. – DOI: 10.1007/s10973-020-09647-2.

4. **Bannov, A. G.** Thermal behavior and flammability of epoxy composites based on multi-walled carbon nanotubes and expanded graphite: A comparative study / A. G. Bannov, O. B. Nazarenko, E. A. Maksimovskii, M. V. Popov, I. S. Berdyugina // Applied Sciences. – 2020. – Vol. 10, iss. 19. – Art. 6928 (13 p.). – DOI: 10.3390/app10196928.

5. Nguyen, T. K. High-temperature-treated multiwall carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction / T. K. Nguyen, **A. G. Bannov**, M. V. Popov, J. Yun, A. D. Nguyen, Y. S. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – Vol. 43, Iss. 13. – pp. 6526–6531. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.081.

6. **Bannov, A. G.** Enhanced ammonia adsorption on directly deposited nanofibrous carbon films / A. G. Bannov, O. Jasek, J. Prasek, J. Bursik, L. Zajickova // Journal of Sensors. – 2018. – Vol. 2018. – Art. 7497619 (14 p.). – DOI: 10.1155/2018/7497619.

7. **Bannov, A. G.** Synthesis dynamics of graphite oxide / A. G. Bannov, A. Manakhov, A. A. Shibaev, A. V. Ukhina, J. Polcak, E. A. Maksimovskii // Thermochimica Acta. – 2018. – Vol. 663 (10). – P. 165–175. – DOI: 10.1016/j.tca.2018.03.017.

8. **Bannov, A. G.** Investigation of pristine graphite oxide as room-temperature chemiresistive ammonia gas sensing material / A. G. Bannov, P. Prasek, O. Jasek, L. Zajickova // Sensors. – 2017. – Vol.17, iss. 2. – Art. 320 (10 p.).

9. **Bannov, A. G.** High-performance ammonia gas sensors based on plasma treated carbon nanostructures / A. G. Bannov, O. Jasek, A. Manakhov, M. Marik, D. Necas, L. Zajickova // IEEE Sensors Journal. – 2017. – Vol. 17, iss. 1. – P. 1964–1970. – DOI: 10.1109/JSEN.2017.2656122.

10. Majzlikova, P. Sensing properties of multiwalled carbon nanotubes grown in MW plasma torch: electronic and electrochemical behavior, gas sensing, field emission, IR absorption / P. Majzlikova, J. Sedlacek, J. Prasek, J. Pekarek, V. Svatos, A. G. Bannov, O. Jasek, P. Synek, M. Elias, L. Zajickova, J. Hubalek // Sensors. – 2015. – Vol. 15, iss. 2. – P. 2644–2661.

11. **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 // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. – Vol. 52, №4. – P. 645–652. – DOI: 10.1134/S2070205116020040.

12. Shibaev, A. A. Chemical treatment of graphite nanoplatelets and their use in supercapacitors / A. A. Shibaev, S. I. Yusin, E. A. Maksimovskii, A. V. Ukhina, A. G. Bannov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89, iss. 5. – P. 739–745.

13. Steksova, Y. P. Effect of synthesis parameters on characteristics of expanded graphite / Y. P. Steksova, I. S. Berdyugina, A. A. Shibaev, A. V. Ukhina, E. A. Maksimovskii, M. V. Popov, **A. G. Bannov** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89, iss. 10. – P. 1588–1595.

14. Studies of ultrasonication of exfoliated graphite / A. A. Shibaev, L. I. Mal'tsev, V. M. Petrov, E. A. Maksimovskii, A. V. Ukhina, I. Y. Prosanov, M. V. Popov, **A. G. Bannov** // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53, iss. 2. – P. 261–267.

15. Burganov, R. R. Electret materials based on an epoxy oligomer and multi-walled carbon nanotubes (MWNT-1020) / R. R. Burganov, E. N. Mochalova, M. F. Galikhanov, A. G. **Bannov**, A. A. Shibaev // Mendeleev Communications. – 2017. – Vol. 27, iss. 1. – P. 38–40 – DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.011.

16. Berdyugina, I. S. Thermal degradation of epoxy composites based on thermally expanded graphite and multiwalled carbon nanotubes / I. S. Berdyugina, Y. P. Steksova, A. A. Shibaev, E. A. Maksimovskii, **A. G. Bannov** // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 89, iss. 9. – P. 1447–1453.

17. **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 // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – Vol. 50, iss. 2. – P. 183–190.

18. **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. – 2012, V. 50(3) – P.1090–1098.

19. Karimi, E. Z. A novel method for fabrication of Fe catalyst used for the synthesis of carbon nanotubes / E. Z. Karimi, J. Vahdati-Khaki, S. M. Zebarjad, I. A. Bataev, A. G. Bannov // Bulletin of Materials Science. – 2014. – Vol. 37, № 5. – P. 1031–1038.

20. Karimi, E. Z. Nanocomposite Catalysts Obtaining by Mechanochemical Technique for Synthesizing Carbon Nanotubes / E. Z. Karimi, J. Vahdati-Khaki, S. M. Zebarjad, I. A. Bataev, **A. G. Bannov** // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. – 2014. – Vol. 44, iss. 2. – P. 212–221.

21. **Bannov, A. G.** Effect of the preparation methods on electrical properties of epoxy resin/carbon nanofiber composites / A. G. Bannov, N. F. Uvarov, S. M. Shilovskaya, G. G. Kuvshinov // Nanotechnologies in Russia. – 2012, V. 7(3–4). – P. 169–177.

22. **Bannov, A. G.** Comparative Analysis of Methods of Oxidative Modification of Carbon Nanofibers / A. G. Bannov, V. K. Varentsov, I. S. Chukanov, E. V. Gorodilova, G. G. Kuvshinov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. -2012. -Vol. 48. -N2. -P. 199–206.

23. Мочалова, Е. Н. Влияние углеродных нанотрубок на свойства эпоксидных термоэлектретов / Е. Н. Мочалова, **А. Г. Баннов**, А. А. Шибаев, Р. Н. Вахитова, М. Ф. Галиханов, А. Г. Черков // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 10. – С. 69–72.

24. Баннов, А. Г. Структурные изменения в углеродных нановолокнах, вызванные воздействием высокоэнергетического измельчения / А. Г. Баннов, К. Д. Дюкова, В. В. Шинкарев, А. В. Ухина, Г. Г. Кувшинов // Материаловедение. – 2014. – № 5. – С. 34–41.

25. Баннов, А. Г. Электрофизические свойства композиционных материалов на базе эпоксидной смолы и углеродных нановолокон / А. Г. Баннов, Н. Ф. Уваров, Г. Г. Кувшинов // Научный вестник НГТУ. – 2012. – №3(48). – С. 45–54.

26. Popov, M. V. Study of porous carbon materials for supercapacitors / M. V. Popov, A. E. Brester, S. I. Yusin, A. G. Bannov // Chemistry for Sustainable Development. – 2021. – Vol. 6. – P. 673-683.

Авторские свидетельства и патенты:

27. Патент на полезную модель №170335. Шибаев А.А., Попов М.В., Баннов А.Г. (приоритет от 25.11.2016). Устройство для получения терморасширенного графита.

28. Патент на полезную модель №173850. Шибаев А.А., Попов М.В., Баннов А.Г., Курмашов П.Б. (приоритет от 24.03.2017). Устройство для получения электрохимической обработки графитовых нанопластин.

29. Патент на полезную модель №175936. Баннов А.Г., Попов М.В (приоритет от 31.05.2017). Суперконденсатор.

30. Патент на полезную модель №184046. Баннов А.Г. (приоритет от 01.12.17). Устройство для получения и обработки графитовых нанопластин.

Публикации в материалах конференций:

31. **Bannov, A. G.** Gas sensing properties of carbon nanomaterials / A. G. Bannov, J. Prasek, O. Jasek, A. A. Shibaev, L. Zajickova // 39 International spring seminar on electronics technology, ISSE 2016, Czech Republic, Pilsen, 18–22 May. – IEEE Computer Society, 2016. – P. 449–451.

32. **Bannov, A. G.** Investigation of ammonia gas sensing properties of graphite oxide / A. G. Bannov, J. Prasek, O. Jasek, A. A. Shibaev, L. Zajickova // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 168. – P. 231–234.

33. **Bannov, A.** Investigation of the ammonia sensors based on carbon nanotubes / A. Bannov, O. Jasek, P. Synek, J. Prasek, M. Marik, L. Zajickova // Frontiers in materials and life sciences : book abstr. of CEITEC annu. conf., Czech Republic, Brno, 21–24 Okt. 2014. – Brno : Masaryk Univ., 2014. – P. 88.

34. **Bannov, A. G.** Alternating current/direct current electrical properties of carbon nanofiber/epoxy resin composites / A. G. Bannov, N. F. Uvarov, G. G. Kuvshinov // The 8 international forum on strategic technologies (IFOST 2013) : proc., Mongolia, Ulaanbaatar, 28 June – 1 July 2013. – Ulaanbaatar, 2013. – Vol. 1. – P. 194–199.

35. Бердюгина, И. С. Влияние добавок углеродных материалов на свойства эпоксидных композитов / И. С. Бердюгина, А. Г. Баннов // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы 18 междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых им. проф. Л. П. Кулёва, Томск, 29 мая – 01 июня 2017 г. – Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2017. – С. 457–458.

36. Мельникова, Т. В. Оценка влияния многостенных углеродных нанотрубок, гидрокарбоната натрия и борной кислоты на характеристики пожароопасности эпоксидных композитов / Т. В. Мельникова, **А. Г. Баннов**, И. С. Бердюгина, О. Б. Назаренко // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials : материалы 3 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 27–29 апр. 2017 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2017. – С. 160–162.

37. **Bannov, A. G.** The application of carbon nanotubes for enhancement of the epoxy thermoelectret properties / A. G. Bannov, A. A. Shibaev, E. N. Mochalova, M. F. Galikhanov, N. A. Limarenko, R. N. Vakhitova // 11 International forum on strategic technology (IFOST 2016) : proc., Novosibirsk, 1–3 June 2016. – Novosibirsk : NSTU, 2016. – Pt. 1. – P. 22-25.

38. Popov, M. V. The use of exfoliated graphite in catalysis and electrochemical devices / M. V. Popov, M. S. Toshchevikova, A. A. Shibaev, **A. G. Bannov** // Catalysis: from science to industry : proc. of 4 intern. sci. school-conf. for young scientists in memory of prof. L. N. Kurina «Catalysis: from science to industry». – Tomsk : Ivan Fedorov publ., 2016. – P. 42.

39. Баннов, А. Г. Электрофизические свойства композиций на базе каучука с добавками углеродных материалов различной природы / А. Г. Баннов, М. В. Попов, П. Б.

Курмашов, К. В. Вишневский // НЕФТЕХИМИЯ – 2019 = РЕТROCHEMISTRY – 2019 : материалы 2 междунар. науч.-техн. и инвестиц. форума по хим. технологиям и нефтегазопереработке, Беларусь, Минск, 16–18 сент. 2019 г. – Минск : БГТУ, 2019. – С. 78-81.

40. Никитёнок О. В. Роль пероксида водорода в формировании свойств оксидов графита / О. В. Никитёнок, О. В. Нецкина, **А. Г. Баннов** // Наука. Технологии. Инновации : сб. науч. тр. : в 9 ч., Новосибирск, 2–6 дек. 2019 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2019. – Ч. 3. – С. 120-122.

41. Баннов, А. Г. Динамика синтеза оксида графита / А. Г. Баннов, О. В. Никитёнок, А. В. Ухина, Е. А. Максимовский // Графен: молекула и 2D-кристалл : программа и тез. докл. 3 Рос. конф., Новосибирск, 5–9 авг. 2019 г. – Новосибирск : ИНХ СО РАН, 2019. – С. 21–22.

42. Баннов, А. Г. Оценка влияния многослойных углеродных нанотрубок на горючесть эпоксидных композитов / А. Г. Баннов, И. С. Бердюгина, А. Е. Пронина, О. Б. Назаренко // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials : материалы 5 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., посвящ. 85-летию КазНУ им. аль-Фараби, Новосибирск, 16–18 мая 2019 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2019. – С. 16-18.

43. Никитёнок О. В. Исследование синтеза оксидов графита = Investigation of graphite oxide synthesis / О. В. Никитёнок, О. В. Нецкина, А. Г. Баннов // Полифункциональные химические материалы и технологии = Multifunctional chemical materials and technologies : материалы междунар. науч. конф., Томск, 22–25 мая 2019 г. – Томск : Офсет Центр, 2019. – Т. 2. – С. 49-50.

44. Никитёнок О. В. Исследование синтеза и модификации оксидов графита / О. В. Никитёнок, А. Г. Баннов // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials : материалы 6 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 15–16 июня 2020 г. – Алматы : Казак университеті, 2020. – С. 197-199.

45. Головахин, В. В. Исследование процесса химической обработки углеродных нановолокон для суперконденсаторов / В. В. Головахин, А. Е. Брестер, О. Н. Новгородцева, А. Г. Баннов // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials : материалы 7 междунар. Рос.-Казахстан. науч.практ. конф., Новосибирск, 28–30 апр. 2021 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2021. – С. 276-277.

46. Лапекин, Н. И. Исследование электрофизических свойств компактированных углеродных наноматериалов / Н. И. Лапекин, А. А. Шестаков, А. Е. Брестер, А. Г. Баннов // Химические технологии функциональных материалов = Chemical technologies of functional materials : материалы 7 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 28–30 апр. 2021 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2021. – С. 263-266.