

Общество с ограниченной ответственностью «АкКо Лаб»

На правах рукописи



Корнилов Денис Юрьевич

**Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических
источников тока**

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, профессор
Губин Сергей Павлович

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ	
Введение	8
ГЛАВА 1 СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА.....	22
1.1 История открытия оксида графена	22
1.2 Строение и структура оксида графена	24
1.3 Состав оксида графена	27
1.4 Получение оксида графена	37
1.4.1 Интеркаляция графита.....	38
1.4.2 Получение оксида графита.....	41
1.4.3 Ультразвуковое диспергирование оксида графита	47
1.5 Механизмы восстановления оксида графена	47
1.5.1 Термическое восстановление	48
1.5.2 СВЧ и фототермическое восстановление.....	52
1.5.3 Электрохимическое восстановление	54
1.5.4 Химическое восстановление	56
1.6 Применение оксида графена	83
1.7 Выводы.....	89
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	90
2.1 Методика получения дисперсии оксида графена	90
2.2 Методика получения высококонцентрированной дисперсии оксида графена.....	91
2.3 Метод кислотно-основного титрования по Бозму.....	92
2.4 Определение пористости аэрогелей	94
2.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС).....	94

2.6 Оптическая микроскопия (ОМ)	94
2.7 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	94
2.8 Методика измерения электропроводности тонкопленочных образцов	94
2.9 Рентгенофазовый анализ (РФА)	94
2.10 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	95
2.11 CHNS-анализ.....	96
2.12 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX).....	96
2.13 Термогравиметрический анализ (ТГА)	96
2.14 Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота (метод ВЕТ)	96
2.15 Профилометрия	96
2.16 Электрохимические методы исследования	97
2.17 Методика получения катодного материала ЛИА	98
2.18 Методика изготовления катодов и анодов ЛИА	98
2.19 Методика изготовления литиевого противоиэлектрода и литиевого электрода сравнения.....	98
2.20 Методика сборки электрохимической ячейки	99
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СВЯЗЕЙ ОКСИДА ГРАФЕНА	102
3.1 Результаты исследования методом РФА.....	103
3.2 Результаты исследования методом КРС	104
3.3 Результаты исследования методом РФЭС	108
3.4 Результаты исследования методом кислотно-основного титрования по Бозеу.....	112

3.5 Результаты исследования методом CHNS-анализа	113
3.6 Результаты исследования методом ТГА и ИК	113
3.7 Выводы.....	114
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ	116
4.1 Пленки, полученные методом spin coating.....	116
4.1.1 Методика получения пленок оксида графена методом spin coating	116
4.1.2 Влияние восстанавливающих агентов и условий восстановления на удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок оксида графена	117
4.1.3 Выводы.....	122
4.2 Пленки, полученные методом dip coating	122
4.2.1 Методика получения пленок оксида графена методом dip coating	122
4.2.2 Влияние температуры термического восстановления на структуру и электрофизические свойства пленок оксида графена	123
4.2.3 Выводы.....	126
4.3 Пленки, полученные на поверхности водной дисперсии оксида графена	127
4.3.1 Методика получения пленок направленным нагревом поверхности дисперсии оксида графена	127
4.3.2 Исследование свойств пленок, полученных направленным нагревом поверхности дисперсии оксида графена.....	128

4.3.3 Выводы.....	131
4.4 Гетероструктурные пленки ОГ/Al/OГ	132
4.4.1 Оценка возможности создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/OГ	132
4.4.2 Выводы.....	138
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА 3D МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСИИ ОКСИДА ГРАФЕНА.....	139
5.1 Микросферы, полученные из дисперсии оксида графена.....	139
5.1.1 Методика синтеза микросфер из дисперсии оксида графена.....	139
5.1.2 Исследование физико-химических свойств полых сфер.....	139
5.1.3 Выводы.....	143
5.2 Аэрогели, полученные из дисперсии оксида графена.....	143
5.2.1 Методика получения аэрогелей из оксида графена.....	143
5.2.2 Влияние содержания ОГ в гидрогеле на пористую структуру аэрогелей.....	145
5.2.3 Выводы.....	147
ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА.....	148
6.1 Исследование возможности модификации порошкообразного катодного материала литий-ионного аккумулятора состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) путем нанесения на поверхность частиц покрытия из восстановленного оксида графена	148
6.1.1 Выводы.....	152
6.2 Исследование оксида графена в качестве ингибитора коррозии алюминиевого токовода литий-ионного аккумулятора	153

6.2.1 Выводы.....	158
6.3 Исследование возможности применения полых сфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора	159
6.3.1 Выводы.....	160
6.4 Исследование возможности использования оксида графена в форме пленки, порошка, аэрогеля в качестве электроактивного материала литиевого химического источника тока	160
6.4.1 Выводы.....	166
6.5 Влияние площади поверхности и толщины слоя аэрогеля на основе оксида графена на электрохимические характеристики	166
6.5.1 Выводы.....	172
6.6 Исследование электрохимического восстановления оксида графена с разным уровнем содержания кислорода	172
6.6.1 Выводы.....	175
6.7 Исследование изменений в оксиде графена при электрохимическом восстановлении.....	175
6.7.1 Выводы.....	182
ГЛАВА 7 ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА	183
7.1 Исследование продуктов реакции электрохимического восстановления графена.....	183
7.2 Определение предполагаемого процесса электрохимического восстановления оксида графена	190
7.3 Расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li ОГ	194

7.4 Выводы.....	198
Заключение и выводы	199
Список сокращений и условных обозначений	206
ЛИТЕРАТУРА.....	208

Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Научно-технический прогресс в области нанотехнологий способствовал созданию новых функциональных наноматериалов обладающих уникальными физико-химическими свойствами, что дало стремительный толчок в развитии электронной техники. Последние несколько лет большое внимание во многих исследовательских лабораториях сосредоточено в направлении исследования графеновых материалов (Рисунок 1).

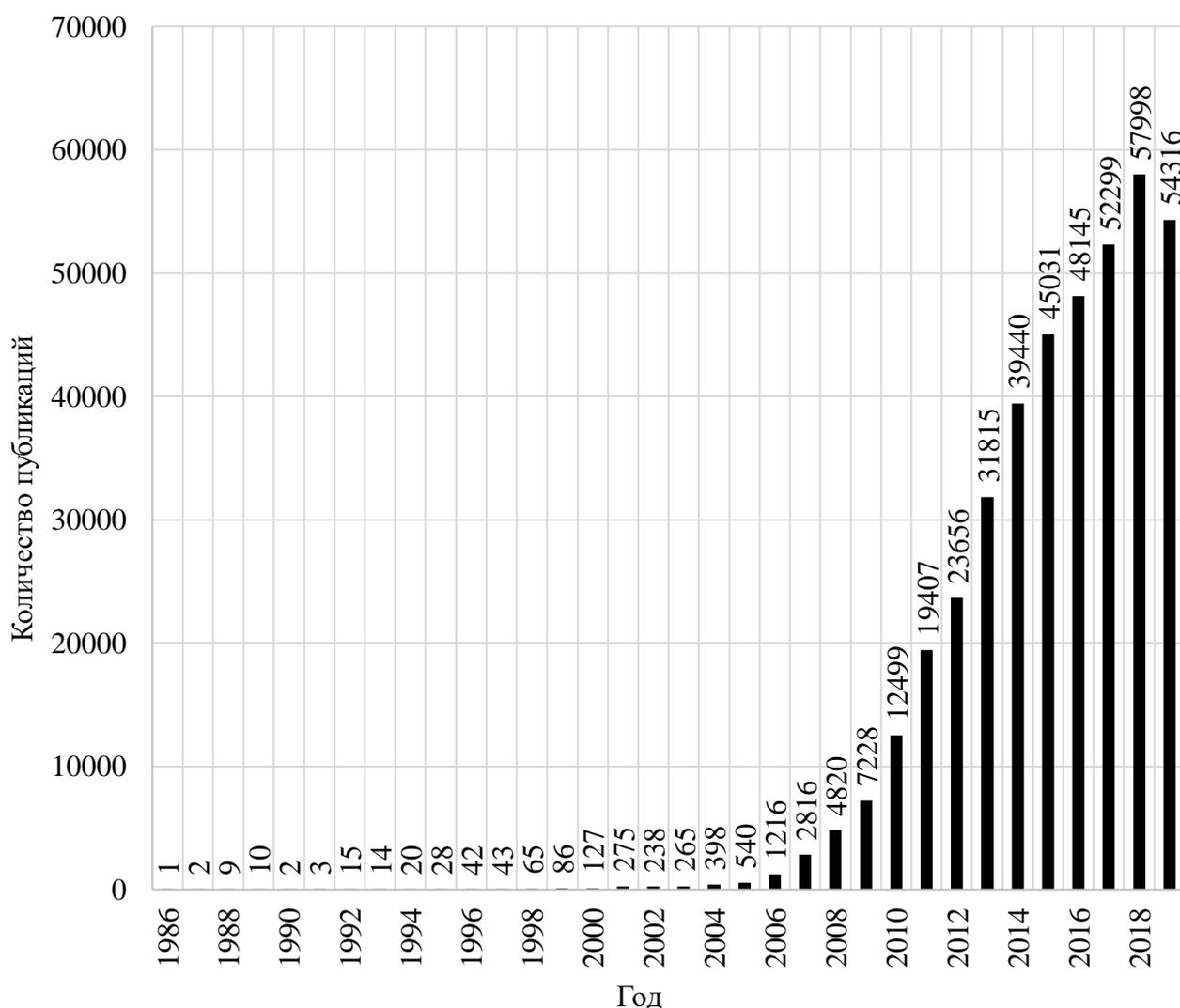


Рисунок 1 – Количество научных публикаций по графену в период с 1986 по 2019 годы (поиск слов Graphene производился по базе данных EBSCO Discovery Service)

Здесь необходимо уточнить, что в соответствии с сведениями, представленными в словаре ISO/TS80004-13 международной организации по стандартизации [1] к графеновым материалам, относятся:

Графен – монослой атомов углерода;

Двойнослойный графен – материал, состоящий из двух слоев углерода;

Трехслойный графен – материал, состоящий из трех слоев атомов углерода;

Многослойный графен – материал, содержащий от 3-х до 10-ти слоев атомов углерода;

Турбостатный двойнослойный графен – двойнослойный графен слои которого находятся в произвольной азимутальной ориентации относительно друг друга;

Оксид графена (ОГ) – химически модифицированный графен полученный путем окисления и эксфолиации графита;

Восстановленный оксид графена (ВОГ) – форма оксида графена после химического, термического, микроволнового, фотохимического, фототермического или микробного/бактериального восстановления.

Представленная классификация согласуется с результатами работ [2-4] указывающими на наличие практически подтвержденных уникальных свойств графеновых материалов, состоящих не более чем из 10 слоев атомов углерода. Например, однослойный графен обладает большой площадью поверхности, которая составляет $2640 \text{ м}^2/\text{г}$ [5], высокой электропроводностью, высокой подвижностью носителей тока ($2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) [6]. Графен способен выдерживать токи, превышающие $10^7 \text{ А}/\text{см}^2$ [7]. Графен – прочный материал, модуль Юнга которого составляет 1 ТПа [8], он может подвергаться 20% деформации без нарушений в кристаллической решетке [9]. Теплопроводность монослоя графена составляет $5000 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{град})$ [10], что в 10 раз выше значений меди. Коэффициент оптического пропускания в графене достигает 97,7% [11]. Кроме того, к преимуществам графеновых материалов относится возможность их получения различными способами, из которых наиболее распространенными являются [12, 14]:

- a) Химическое парофазное осаждение на металлическую подложку из углеродсодержащей газовой смеси;
- b) Формирование графена на грани кристалла карбида кремния при термическом разложении поверхности кристалла;
- c) Послойное отслаивание чешуек графена от графита;
- d) Прямое диспергирование графита в различных растворителях в присутствии поверхностно-активных веществ;
- e) Эксфолиация слоистых соединений графита (ССГ);
- f) Растворный метод синтеза, известный как метод Хаммерса заключающийся в химическом окислении графита с его последующим диспергированием в растворе, до формирования оксида графена и его восстановлением при химическом, термическом, микроволновом, фотохимическом, фототермическом или бактериальном воздействии. Стоит упомянуть, что в общепринятом названии – оксид графена, обозначение «оксид» не соответствует своему прямому определению, но указывает на способ получения данного материала, заключающийся в окислении графита с его последующей эксфолиацией. Таким образом, оксид графена представляет собой монослой атомов углерода имеющих как (в значительной степени) sp^2 -гибридизованные атомы углерода, так и (частично) sp^3 -гибридизованные атомы углерода, содержащие кислородсодержащие функциональные группы, расположенные как на базальной (гидроксильные и эпоксидные) так и на краевой плоскости (карбоксильные, карбонильные, фенольные, лактонные и хинонные). Атомы углерода, которые ковалентно связаны с кислородсодержащими функциональными группами являются sp^3 -гибридизованными, что можно рассматривать как окисленные области, sp^2 -гибридизованные атомы углерода можно рассматривать как не окисленные области.

При этом, различные способы и технологические приемы синтеза графеновых материалов позволяют получать их в форме пленок, порошков или аэрогелей, что можно отнести к еще одному преимуществу данного материала.

Таким образом, наличие уникальных свойств графена делает его весьма перспективным. Например, поскольку подвижность носителей заряда в графене очень высока, то это свойство возможно использовать для разработки полевых транзисторов, известных как GFET (Graphene-Based Field Effect Transistor) [15-18]. В оптоэлектронике графен может использоваться для создания таких устройств, как фотодетекторы и оптические модуляторы [19-21]. Для создания гибких OLED дисплеев графен имея низкое поверхностное сопротивление (126 Ом/кв) [22] может найти применение в качестве прозрачного гибкого электропроводного тонкого покрытия, кроме того, прозрачное электропроводное покрытие может быть использовано в качестве токосъема в солнечных фотоэлектрических преобразователях [23-25]. Пленки из графеновых материалов также могут использоваться в качестве электропроводной основы, выполняя функцию тоководов с минимально допустимой толщиной и массой [26-28], что является весьма значимым при разработке электронных устройств с высокими удельными характеристиками.

При этом стоит обратить внимание на то, что в группе графеновых материалов оксид графена рассматривается как промежуточное звено при получении графена, поскольку сочетания свойств оксида графена не столь уникальны как у графена. Однако, оксиду графена свойственны гидрофильность, протонная проводимость, высокая химическая активность, возможность направленного изменения стехиометрического состава, а именно количества и типа кислородсодержащих функциональных групп во время синтеза или последующего восстановления с использованием различных восстановителей или условий восстановления, что позволяет варьировать его свойствами и в целом рассматривать оксид графена как самостоятельный наноматериал обладающий широкой областью применения [29]. Что в свою очередь указывает на актуальность разработки наноструктурных функциональных материалов на основе оксида графена и исследовании их физико-химических свойств. Так например, диэлектрические свойства оксида графена могут быть использованы в мемристорах [30-32], использование различной степени восстановленности ОГ позволяет

создавать разнополярные электроды литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и суперконденсаторов (СК) [33, 34], содержащиеся на поверхности оксида графена различные кислородсодержащие функциональные группы могут являться субстратом для образования наночастиц переходных металлов и создания на основе такого композита фотокатализаторов [35] или химических и биологических сенсоров [36, 37], мембраны на основе оксида графена способны к избирательному сепарированию газов и ионов металлов [38, 39].

Актуальность данной работы определяется, главным образом, проведенными в ней комплексными исследованиями свойств наноструктурных функциональных материалов на основе оксида графена. Выполненными исследованиями заполняются пробелы о целом ряде практически важных свойств оксида графена, а также определяются условия получения наноструктурных функциональных материалов на основе оксида графена и их применения. В работе были разработаны физико-химические принципы создания наноструктурных функциональных материалов (пленки, микросферы, аэрогели) на основе оксида графена, проведены комплексные исследования их строения и свойств, проанализирована возможность использования полученных материалов для модификации существующих и создания новых электроактивных компонентов химических источников тока (ХИТ). Впервые предложена и продемонстрирована возможность использования оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого ХИТ. Представлен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите. Представлена модель прототипа гальванического элемента электрохимической системы $\text{Li}|\text{ОГ}$, удельная (весовая) энергоёмкость которого достигает 749 Вт·ч/кг, что на 25-390% превышает показатели энергоёмкости современных первичных химических источников тока, что пропорционально позволит увеличить время работы автономных электронных устройств и соответственно улучшить их потребительские свойства.

Цель работы

Разработка физико-химических принципов создания функциональных наноструктурных материалов на основе оксида графена, установлении особенностей их строения и свойств, определении возможности их применения для модификации существующих и создания новых электроактивных компонентов химических источников тока. Установлении процесса электрохимического восстановления оксида графена путем исследования образующихся в данном процессе продуктов реакции.

Задачи исследования

1. Анализ возможности изменения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена путем изменения условий синтеза;
2. Изучение процесса химического и термического восстановления тонких пленок оксида графена;
3. Разработка способа получения пленок с заданными характеристиками из дисперсии оксида графена;
4. Разработка методики получения микросфер из дисперсии оксида графена;
5. Разработка методики получения аэрогеля с заданными характеристиками из дисперсии оксида графена;
6. Исследование электрохимических характеристик полученных функциональных наноструктурных материалов;
7. Исследование структурных и химических изменений в оксиде графена при электрохимическом восстановлении;
8. Установление процесса электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые представлен способ получения тонких пленок восстановленного оксида графена на поверхности водной дисперсии оксида графена, путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха, с последующим переносом полученных пленок на твёрдую подложку. Технология позволяет вести рост пленок

«снизу вверх» поскольку транспорт исходных компонентов пленок происходит из жидкой среды (дисперсии оксида графена). Установлено изменение физико-химических свойств пленок восстановленного оксида графена в зависимости от длительности процесса пленкообразования, что демонстрирует возможность получения пленок с заданными свойствами путем изменения условий термообработки, а также концентрации и состава используемой дисперсии оксида графена.

2. Впервые предложена и продемонстрирована возможность прямого применения оксида графена в качестве основного токообразующего компонента катода первичного литиевого химического источника тока с высокой удельной разрядной емкостью, достигающей практических значений в 720 мА·ч/г, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов используемых при производстве первичных химических источников тока в 1,6-3,2 раз. Установлена зависимость изменения разрядной емкости оксида графена от содержания кислорода, площади поверхности, толщины слоя и токов разряда, что демонстрирует возможность изготовления первичных химических источников тока с заданными характеристиками путем изменения условий химического синтеза оксида графена и технологических условий получения катодных материалов на его основе.

3. Предложен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите, основанный на результатах исследования изменения структуры связей, морфологии поверхности и состава оксида графена при электрохимическом восстановлении. Впервые приведен теоретический расчет емкости электрохимического восстановления оксида графена соответствующий 3292 Кл/г или 914 мА·ч/г.

4. Впервые, на основе практических результатов, произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|ОГ, удельная (весовая) энергоемкость которого достигает 749 Вт·ч/кг, что превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-390%.

Практическая значимость исследований

Данная работа создает задел для технических и технологических приемов и решений по применению оксида графена и в целом направлена на решение задач разработки новых функциональных наноматериалов с заданными свойствами, полученные сведения о свойствах функциональных материалов на основе оксида графена будут востребованы в лабораторных и технологических процессах при проектировании и прогнозировании характеристик химических источников тока.

Разработанный способ получения тонких пленок на основе восстановленного оксида графена на поверхности водной дисперсии оксида графена, путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха открывает новые возможности для получения углеродных покрытий с заданными свойствами.

Разработанная методика получения пористых электродов на основе оксида графена открывает возможности создания катодных материалов химических источников тока с разрядной емкостью достигающей 720 мА·ч/г, что превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов в 1,6-3,2 раз.

В рамках оценки теоретической значимости полученных результатов, представлен процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите, демонстрирующий зависимость емкости электрохимического восстановления оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп, что может рассматриваться как методика установления степени окисленности оксида графена дополняющая известные аналитические методики.

Представленная практическая реализуемость создания гальванического элемента на основе оксида графена, открывает широкие возможности для автономных электронных устройств, поскольку удельная энергоемкость литиевого первичного химического источника тока с катодом на основе оксида графена может достигать 749 Вт·ч/кг, что на 25-390% превышает показатели энергоемкости современных первичных химических источников тока, что пропорционально

позволит увеличить время работы автономных электронных устройств и соответственно улучшить их потребительские свойства.

Методы исследований

Для изучения закономерностей и особенностей физико-химических принципов создания функциональных наноструктурных материалов (пленки, сферы, аэрогели) на основе оксида графена, исследования их строения и свойств, использовались следующие методы исследований: сканирующая электронная микроскопия; оптическая цифровая микроскопия; атомно-силовая микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния света; ИК спектроскопия; энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия; термогравиметрический анализ; CHNS-анализ; рентгенофазовый анализ; метод сорбции и капиллярной конденсации азота (ВЕТ анализ); метод кислотно-основного титрования по Бозму; электрохимические методы анализа.

Объекты исследований

Объектом исследований являлся широкий ряд функциональных материалов на основе оксида графена с различной стехиометрией, размерами и формой:

- Пленки из оксида графена полученные из дисперсии оксида графена методом spin coating;
- Пленки из оксида графена полученные из дисперсии оксида графена методом dip coating;
- Пленки из восстановленного оксида графена полученные путем направленного нагрева поверхности водной дисперсии оксида графена;
- Сферы из восстановленного оксида графена полученные путем капельного введения в дисперсию оксида графена разогретого масла;
- Аэрогели на основе оксида графена полученные методом сублимационной сушки высококонцентрированной дисперсии оксида графена.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Технологические особенности получения функциональных наноструктурных материалов (пленки, микросферы, аэрогели) на основе оксида графена;
2. Результаты исследования физико-химических свойств наноструктурных материалов (покрытия, пленки, микросферы, аэрогели) на основе оксида графена;
3. Электрохимические характеристики функциональных материалов на основе оксида графена в литиевых химических источниках тока;
4. Результаты комплексных экспериментальных исследований влияния режимов и параметров синтеза на основные характеристики функциональных наноструктурных материалов на основе оксида графена, определяющие критерии проектирования источников питания;
5. Процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите;
6. Первичный химический источник тока электрохимической системы Li|ОГ с параметрами, превышающими промышленные аналоги.

Реализация результатов работы:

Внедрение результатов диссертационной работы при проектировании и производстве высокоэнергоемких химических источников тока подтверждается актами внедрения ООО «АкКо Лаб» (г. Москва) и ETV Energy ltd (Bar Ilan University, Department of Chemistry) (Ramat-Gan, Israel).

Достоверность результатов работы

Достоверность и надежность результатов работы обеспечивается воспроизводимостью характеристик исследуемых объектов, многократной экспериментальной проверкой результатов измерений, использованием метрологически аттестованной измерительной техники.

Публикации и апробация работы

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 18 работах (12 работ индексировано в Scopus и Web of Science), из них: 17 статей в научных рецензируемых изданиях рекомендованного перечня ВАК, 4 патентах на

изобретение РФ и 1 международном патенте на изобретение. Результаты также отражены в 19 тезисах докладов, представленных на 4 национальных и 10 международных научных конференциях.

Результаты диссертационных исследований докладывались на научно-практических конференциях: IX Российской конференции «Физико-Химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Санкт-Петербург, 2013); I Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (г. Новосибирск, 2015); XI Российской конференции «Физико-Химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Санкт-Петербург, 2015); 13-ом Международном Совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2016); XIV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Суздаль, 2016); Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016» (г. Москва, 2016); Международной конференции молодых ученых работающих в области углеродных материалов (г. Москва, г. Троицк, 2017); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Санкт-Петербург, 2018); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование» (г. Минск, 2019); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2019); II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (г. Москва, г. Троицк, 2019); IV Международной конференции по актуальным проблемам физики поверхности и наноструктур (г. Ярославль, 2019); Международной конференции «Органическая электроника ORGEL-2019» (г. Новосибирск, 2019); XV Российской конференции «Физико-Химические проблемы возобновляемой энергетики» (г. Санкт-Петербург, 2019).

Личный вклад автора

Личный вклад автора в настоящую работу состоит в постановке цели и задач, формулировании подходов к их решению, разработке экспериментальных методик, проведении экспериментов по синтезу и исследованию образцов функциональных наноструктурных материалов на основе оксида графена, обработке, анализе и обобщении полученных результатов и формулировании выводов. Автор выражает признательность Обществу с ограниченной ответственностью «АкКо Лаб» и его руководству за предоставленную возможность проведения многолетних сложных экспериментальных исследований. Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Губину С. П. за научное консультирование работы, а также своим коллегам и соавторам публикаций за содействие при выполнении работы.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, в которых представлены результаты и их обсуждение, заключения, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 256 страницах, содержит 20 таблиц и 124 рисунка. Список цитируемой литературы включает 438 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели исследования, сформулированы основные выносимые на защиту положения, отражена научная новизна и практическая значимость работы, показана ее достоверность и личный вклад соискателя в выполненном исследовании.

В первой главе представлен обзор литературы, приводятся сведения о проявляемых перспективных свойствах, способах получения и методах исследования оксида графена, представлены примеры использования материалов на основе оксида графена в прозрачных электропроводных покрытиях, химических сенсорах, топливных элементах, литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах. Дается обоснование актуальности проводимых в диссертации исследований.

Во второй главе представлены методики экспериментальных исследований.

В третьей главе представлены исследования по установлению возможности увеличения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза.

В четвертой главе представлены исследования физико-химических свойств пленок полученных из дисперсии оксида графена методом spin coating, dip coating и путем направленного нагрева поверхности дисперсии оксида графена, результаты анализа изменения светопропускания, толщины, электропроводности в зависимости от условий получения и восстановления.

В пятой главе представлены результаты экспериментальных работ по разработке методики синтеза 3D материалов из дисперсии оксида графена, а именно, представлены результаты исследований направленных на разработку методики синтеза полых сфер из восстановленного оксида графена а так же по разработке методики получения аэрогелей на основе оксида графена, и определении влияния условий синтеза на структуру, площадь поверхности и состав.

В шестой главе представлены результаты исследования по установлению возможности применения функциональных материалов на основе оксида графена в химических источниках тока. Приведены энергоемкостные характеристики пленок, порошка и аэрогелей на основе оксида графена в качестве электроактивного материала положительных электродов вторичных и первичных литиевых химических источников тока, катодных материалов вторичных литиевых химических источников тока модифицированных покрытием из восстановленного оксида графена а также полых графеновых микросфер из восстановленного оксида графена в качестве электроактивного материала отрицательных электродов вторичных литиевых химических источников тока. Приводятся сведения о изменении структуры связей, морфологии поверхности и состава оксида графена по мере электрохимического восстановления.

В седьмой главе представлены результаты исследования продуктов реакции, образующихся на поверхности оксида графена при электрохимическом восстановлении, на основе полученных сведений представлен токообразующий

процесс электрохимического восстановления оксида графена, произведен расчет теоретической емкости оксида графена. На основе практических результатов произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|ОГ.

В заключении приводятся основные результаты и выводы, полученные в диссертации.

ГЛАВА 1 СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

1.1 История открытия оксида графена

Прежде чем перейти к описанию структуры, свойств, методов получения и восстановления, применения оксида графена, стоит восстановить историческое возникновение данной группы материалов. А именно, в 1859 году Б. Броди разработал метод химического окисления графита, он обработал порошок цейлонского графита (поскольку данный графит практически не содержит примесей) в смеси хлората калия с концентрированной дымящей азотной кислотой (позже такую смесь называли реактивом Броди) и получил новое соединение, которое было определено как содержащее углерод, кислород и водород (исходя из увеличения массы исходного материала) [40]. Многократное повторение окислительной процедуры привело к дальнейшему увеличению содержания кислорода, достигнув предела после нескольких реакций. Было определено, что процентный состав С:Н:О составляет 61,04:1,85:37,11. Согласно его элементному анализу, молекулярная формула для конечного продукта была $C_{11}H_4O_5$. Он обнаружил, что синтезированный материал хорошо диспергируется в воде, но не в кислой среде, что побудило его назвать полученный материал графитовой кислотой. При нагревании ($220^{\circ}C$) состав С:Н:О этого материала изменялся до 80,13:0,58:19,29 с образованием тонкослойной структуры [41]. Этот метод окисления графита имел несколько недостатков: длительное время реакции, а также выделение токсичных газов во время реакции.

Улучшение метода Броди произошло в 1898 году, когда Л. Штауденмайер предложил использовать избыток окислителя и концентрированную серную кислоту в качестве дополнительной добавки [42]. Он изменил реактив Броди, добавив в реакционную смесь концентрированную серную кислоту (H_2SO_4) для повышения кислотности смеси. Эти изменения привели к сильному окислению графита в одном реакционном сосуде, что упростило процесс синтеза оксида графита. Это небольшое изменение в процедуре синтеза привело к общей степени

окисленности, аналогичного подходу множественного окисления Броди ($C:O = 2:1$). Однако метод приготовления Штауденмайера был трудоемким и опасным, синтез длился более недели, и выделяющийся взрывоопасный диоксид хлора необходимо было удалять инертным газом. Поэтому дальнейшая модификация или разработка нового процесса окисления не двинулась далее стадии изучения.

В 1935-37 гг. в своих работах Р. Пайерлс [43] и Л. Ландау [44] доказали, что двумерные кристаллы углерода термодинамически неустойчивы. Однако позднее было установлено, что если в графене будут присутствовать дефекты или лист графена, будет деформирован, то такая «неидеальная» плёнка может существовать (1947 г. Ф. Уоллес [45]). В 1958 году В. Хаммерс и Р. Оффман представили альтернативный метод окисления графита. Для чего порошок графита и нитрат натрия перемешивали в серной кислоте и охлаждали на ледяной бане, после этого к суспензии добавляли перманганат калия. Во время перемешивания суспензия становилась густой для чего она дополнительно разбавлялась горячей водой и обрабатывалась перекисью водорода для восстановления диоксида марганца и избытка перманганата калия. Наконец, разбавленную суспензию отфильтровали и несколько раз промывали теплой водой. Порошок окиси графита получали центрифугированием с последующей дегидратацией при $40^{\circ}C$ над пятиокисью фосфора в вакууме. В 1948 г. Дж. Руесс и Ф. Вогт [46] исследовав высушенную каплю суспензии окиси графита методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установили толщину чешуек в несколько нм. В 1962 году Х. Бозм, А. Клаус и О. Фишер исследуя сорбцию термически восстановленной окиси графита обнаружили тонкослойные углеродные структуры с большой площадью поверхности, практически подтверждая возможность существования графена [47]. Начиная с 1970-х годов монослои графита выращивались эпитаксиально поверх других материалов [48]. Этот «эпитаксиальный монослой графита» представлял собой гексагональную решетку толщиной в один атом из sp^2 -связанных атомов углерода, как в отдельно стоящем графене. В 1986 г. Х. Бозм, Р. Сеттон и Э. Штамп представили термин графен в виде комбинации слов «графит» представляющей его упорядоченную кристаллическую форму и

суффикса «ен» относящегося к полициклическим ароматическим углеводородам в которых атомы углерода образуют гексагональные кольцевые структуры [49]. С началом 2000-х годов с волной научного интереса к углеродным нанотрубкам и фуллеренам, а также расширением аппаратных возможностей анализа наноматериалов, графен был так же весьма интересен как объект исследования на что указывает увеличивающееся в этот период число публикаций (Рисунок 1), одной из которых была работа А. Гейма и К. Новоселова в которой были представлены высокие значения подвижности носителей заряда в графене толщиной в несколько атомных слоев, полученного путем последовательно отслоения чешуек монослоев углерода скотчем [50]. В 2010 году за «передовые опыты с двумерным материалом – графеном» А. Гейм и К. Новоселов были удостоены Нобелевской премии по физике.

1.2 Строение и структура оксида графена

Таким образом, оксид графена был получен намного раньше графена – материала, вызвавшего такой большой научный интерес. Но, прежде чем перейти к обсуждению свойств оксида графена, необходимо сформулировать его определение и представить его описание на основе современных методов исследования. Оксид графена представляет собой монослой атомов углерода, имеющих как (в значительной степени) sp^2 -гибридизованные атомы углерода, так и (частично) sp^3 -гибридизованные атомы углерода, содержащие кислородсодержащие функциональные группы, расположенные как на базальной (гидроксильные и эпоксидные) так и на краевой плоскости (карбоксильные, карбонильные). Атомы углерода, которые ковалентно связаны с кислородсодержащими функциональными группами являются sp^3 -гибридизованными, что можно рассматривать как окисленные области, sp^2 -гибридизованные атомы углерода можно рассматривать как не окисленные области. Эти sp^3 -гибридизованные углеродные кластеры смещены немного выше или ниже относительно плоскости sp^2 -гибридизованных атомов углерода, что было подтверждено прямой визуализацией атомов решетки и топологических дефектов

в однослойном оксиде графена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) (Рисунок 2) [51-55].

С помощью HRTEM в работе [51] были определены особенности поверхностной структуры монослоев ОГ, которые состоят из трех основных областей: отверстия, графитовые области и неупорядоченные области с приблизительным соотношением площадей 2%, 82% и 16% соответственно (Рисунок 2). Предполагается, что отверстия в ОГ формируются из-за образования CO и CO₂ в процессе окисления графита. Также предполагается, что графитовые области – это результат неполного окисления базальной плоскости с сохранением сотовой структуры графена, неупорядоченные области базальной плоскости содержат высокую концентрацию гидроксильных, эпоксидных и карбонильных функциональных групп.

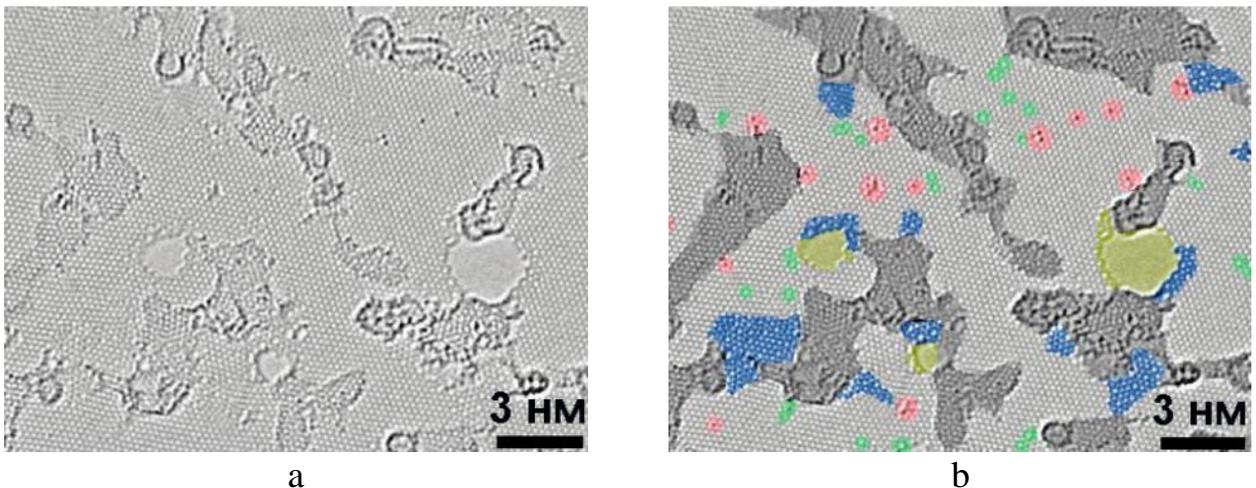


Рисунок 2 – а) исходная микрофотография просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения поверхности оксида графена; б) микрофотография просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения поверхности оксида графена с выделенными областями: графитовые области обозначены светло-серым цветом, окисленные области темно-серого цвета, области протяженных топологических дефектов синего цвета, атомы замещения красного цвета, отдельные топологические дефекты зеленого цвета, дыры выделены желтым цветом

Оксид графена является бертоллидом, т.е. соединением переменного состава меняющимся от способа и условий получения, в связи с чем исторически были представлены различные структурные модели ОГ (Рисунок 3) описание которых приводится ниже [47], в настоящее время структура оксида графена в большей степени соответствует модели Лерфа-Клиновского [56-63].

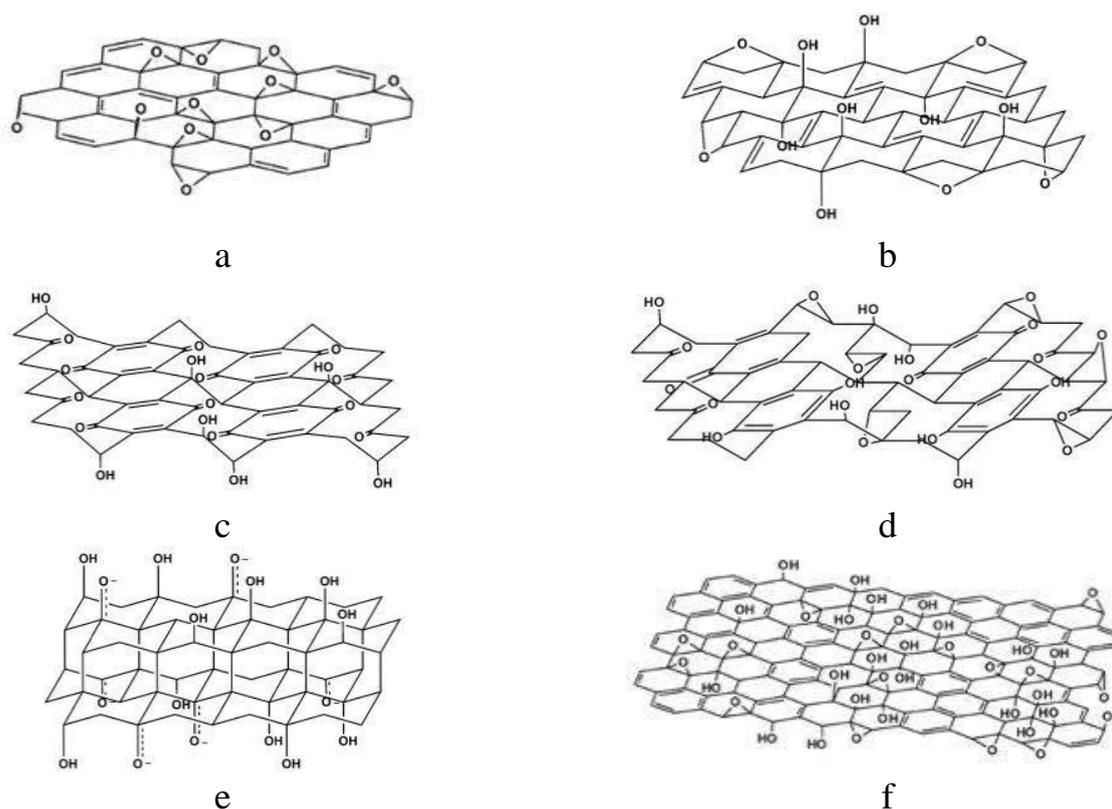


Рисунок 3 – Структурные модели оксида графена: а) Модель Хоффмана; б) Модель Ресса; в) Модель Шольца-Боема; г) Модель Декани; д) Модель Наккадзима-Мацу; е) Модель Лерфа-Клиновского

Структура Хоффмана (Рисунок 3 а) состоит из эпоксидных групп, распределённых по плоскости, и приписывает оксиду формулу C_2O . Хоффман указывал на то, что состав оксида графита не является постоянным и зависит как от типа графита используемого в качестве исходного материала так и от продолжительности процессов окисления и восстановления. Ресс (Рисунок 3 б) предложил структуру, содержащую гидроксильные группы. Базальная плоскость была представлена в виде sp^3 -атомов углерода. В модели Шольца-Боема (Рисунок 3 в) эпоксидные группы были полностью заменены на карбонильные и

гидроксильные группы. Модель структуры Декани (Рисунок 3 d) представляет собой модификацию двух предыдущих моделей. Модель Наккадзима-Мацуо (Рисунок 3 e) состоит из двух углеродных слоев, связанных друг с другом sp^3 углерод-углеродными связями перпендикулярно слоям, в которых карбонильные и гидроксильные группы присутствовали в относительных количествах в зависимости от уровня увлажнения. Модель Лерфа-Клиновского (Рисунок 3 f) более сосредоточена на нестехиометрической, аморфной альтернативе.

1.3 Состав оксида графена

Химический состав оксида графена и кислородсодержащих функциональных групп можно определить с использованием таких спектроскопических методов анализа как спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасная спектроскопия (ИК), твердотельный ядерный магнитный резонанс (ЯМР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [59-88].

Спектры ЯМР показывают, что основным линиям в спектре оксида графена соответствуют: пик около 60 ppm к атомам углерода связанным с эпоксидными функциональными группами; пик около 70 ppm соответствует атомам углерода связанным с гидроксильными функциональными группами; пик около 130 ppm относится к sp^2 -атомам углероду. Еще три слабоинтенсивных пика при 101, 167 и 191 ppm определены для лактонных, карбонильных и кетонных групп (Рисунок 4).

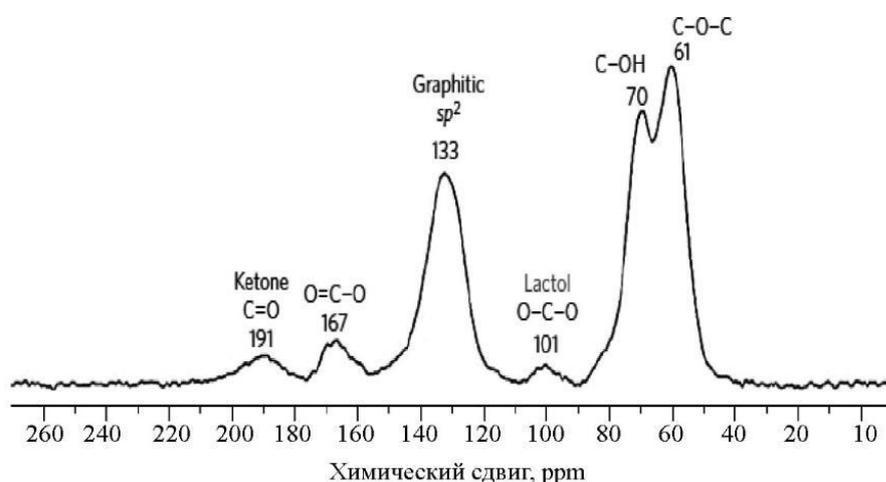


Рисунок 4 – ЯМР спектр оксида графена [51]

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии однозначно раскрывает природу углеродных и кислородных связей в их различных состояниях: не окисленные атомы углерода (sp^2 -углерод), C-O-C, C=O и COOH. В ряде сообщений [78-80] говорится, что C1s сигнал оксида графена (рисунок 5), состоит из пяти различных химических компонентов, которые могут быть преобразованы в sp^2 -атомы углерода (284,5 эВ) и атомы углерода связанные с гидроксильными (C-OH, 285,86 эВ), эпоксидными (C-O-C, 286,55 эВ), карбонильными (C=O, 287,5 эВ) и карбоксильными группами (COOH, 289,2 эВ). Некоторые компоненты, такие как эпоксидные и гидроксильные группы, перепутаны из-за большого количества конфигураций, которые можно найти в ОГ, что приводит к собственному уширению спектра. Другие работы [81-83], рассматривают деконволюцию спектров C1s с использованием четырех компонентов, а именно sp^2 -атомов углерода, C-OH, C-O-C и COOH, без карбонильных групп, поскольку существует некоторая степень неопределенности в отношении присутствия карбонильных групп. Информация, предоставленная анализом O1s сигнала спектра может дополнять информацию, предоставленную анализом спектров C1s. Деконволюция спектров O1s приводит к образованию трех основных пиков соответствующих: гидроксильным группам (533,4 эВ), эпоксидным группам (532,0 эВ) и карбонильным группам (530,4 эВ). Оксиду графена также характерен дополнительный пик при более высокой энергии связи (534,7 эВ), что соответствует хемосорбированным/интеркалированным молекулам воды.

Кроме того, еще один важный параметр, который может использоваться для характеристики степени окисления оксида графена количество sp^2 -атомов углерода. Что может быть оценено, путем деления площади под пиком sp^2 на площадь пика C1s. На рисунке 5 представлены спектры РФЭС (O1s слева и C1s справа) в зависимости от температуры термического восстановления оксида графена в условиях сверхвысокого вакуума. Отчетливо наблюдается зависимость снижения интенсивности всех связанных с кислородом компонентов, что указывает на десорбцию кислородсодержащих функциональных групп и увеличение интенсивности sp^2 углерода содержание которого варьируется от 46 %

в исходном состоянии ОГ до 78 % при отжиге в 670°C. Отношение C/O постепенно изменяется с 2,0 до 8,0, подобные данные получены в различных работах, где при температурах от 25 до 1100°C значения колеблются от 0,8 до 12,5.

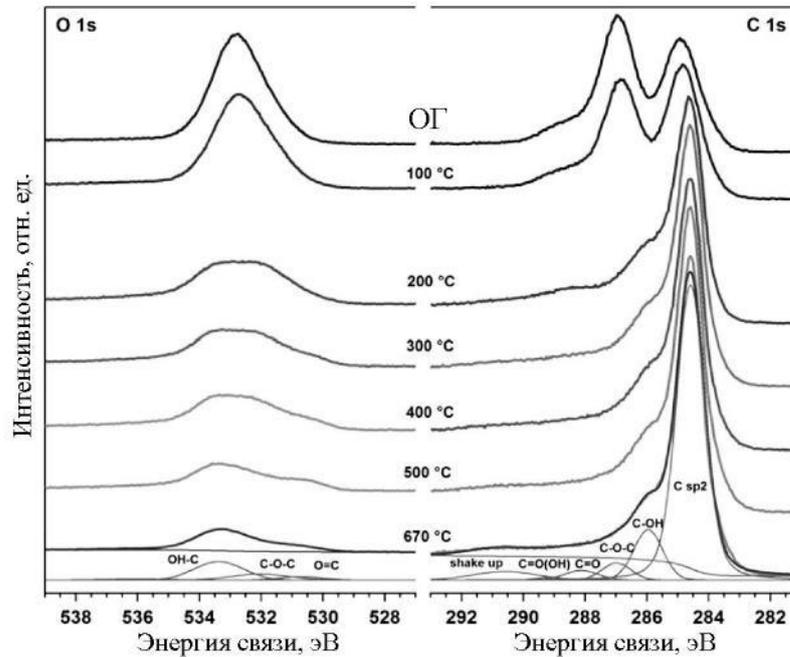


Рисунок 5 – РФЭС спектр оксида графена [74]

Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье признана важным инструментом для характеристики функциональных групп, а в случае оксида графена позволяет установить присутствие сорбированной воды, карбоксильных и гидроксильных групп ($3000-3800\text{ см}^{-1}$), карбонильных групп ($1650-1750\text{ см}^{-1}$), sp^2 -атомов углерода ($1500-1630\text{ см}^{-1}$), гидроксильных групп ($1300-1480\text{ см}^{-1}$) и эпоксидных групп ($1000-1280\text{ см}^{-1}$) [89].

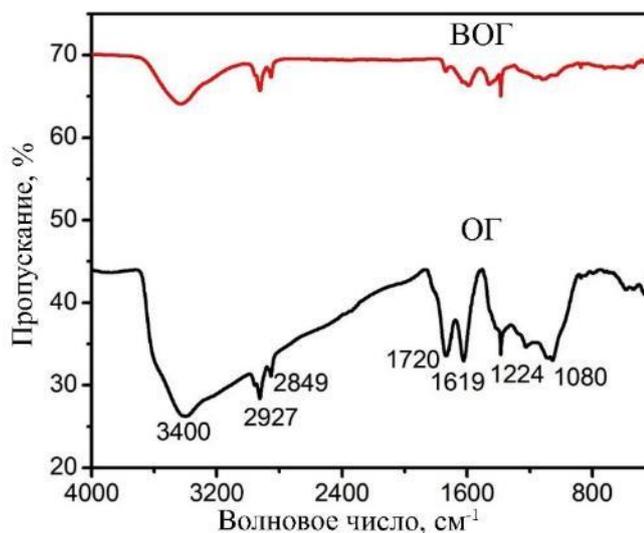


Рисунок 6 – ИК спектр с преобразованием Фурье оксида графена [89]

Кроме того известно, что ИК-спектроскопические методы, как известно, весьма популярны и широко используются для изучения природы поверхности и изменений, происходящих при поверхностных реакциях на различных твердых телах и сорбентах – кремнеземах, цеолитах, оксиде алюминия, ионообменных смолах и др. Тем не менее получение ИК-спектров поверхностных соединений оптически непрозрачных углеродных тел затруднено из-за рассеяния сплошного фона поглощения. В связи с чем получаются спектры с небольшой интенсивностью полос, что затрудняет их интерпретацию. Поэтому даже при тщательной подготовке образцов к анализу, подборе удачного соотношения порошка анализируемых материалов и наполнителя (KBr, вазелинового масла) или использовании специальных методов (например, многократного отражения), не всегда удается получать хорошие спектры, поэтому на их основании делают только качественные выводы. Установление полос спектров поверхностных функциональных групп углеродных материалов проводится эмпирическим путем сравнивая их со спектрами соответствующих объемных соединений.

Спектр комбинационного рассеяния света ОГ отображает широкий G-пик при 1580 см^{-1} который характерен для всего sp^2 -гибризованного углерода. Кроме того, в спектре КРС присутствуют полосы D, D' и D+G при 1330 см^{-1} , 1620 см^{-1} и 2915 см^{-1} которые возникают от структурных дефектов, образуемых

кислородсодержащими функциональными группами на базисной плоскости углерода. Спектры графена и ОГ были широко изучены, о чем сообщается в различных обзорах [72-77], например установлено, что интегральное отношение интенсивности D- и G-полос (I_D/I_G) может демонстрировать степень окисленности ОГ. После термического восстановления оксида графена наблюдается значительное уменьшение отношения I_D/I_G , что указывает на восстановление сопряженного графитового каркаса после дефункционализации эпоксидных и гидроксильных групп. На Рисунке 7 представлены КРС спектры ОГ в зависимости от применяемого восстановителя и температуры. На Рисунке 8 представлены спектры КРС для однослойного, двухслойного и трехслойного ОГ снятые последовательно по мере увеличения температуры восстановления, из которых видно, как по мере увеличения температуры снижается дефектность ОГ, что можно наблюдать по снижению интенсивности D-пика. При этом для однослойного, двухслойного, трехслойного ОГ изменения при каждой температуре отжига в структуре являются практически одинаковыми, независимо от количества слоев. Но необходимо учитывать, что при обработке ОГ до 200°C интерпретация данных обычно является достаточно сложной, что связано с наличием интеркалированной воды. При обработке ОГ выше 670°C наблюдается увеличение интенсивности как D так и G пиков, что по мнению авторов [72] объясняется появлением дефектов Стоун-Уэльса и углеродных вакансий. Аналогичный эффект увеличения интенсивности как D так и G пиков наблюдается и при химическом восстановлении оксида графена.

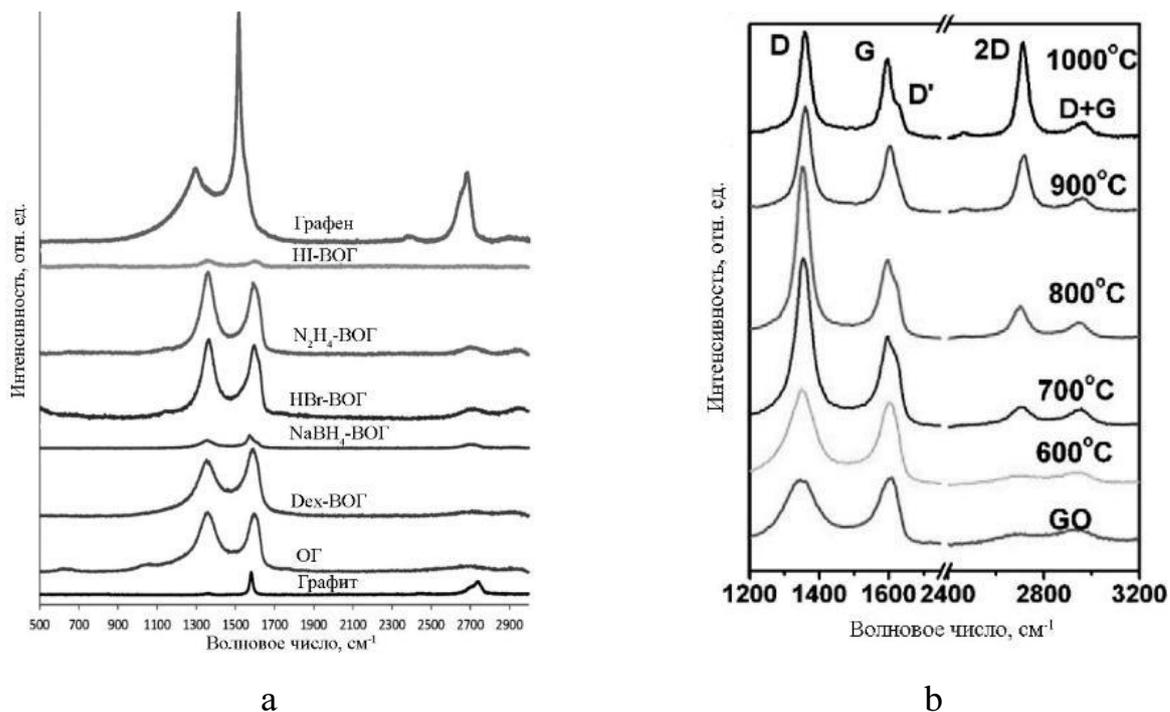


Рисунок 7 – КРС спектры оксида графена: а) в зависимости от типа восстановителя [73]; б) в зависимости от температуры восстановления [74]

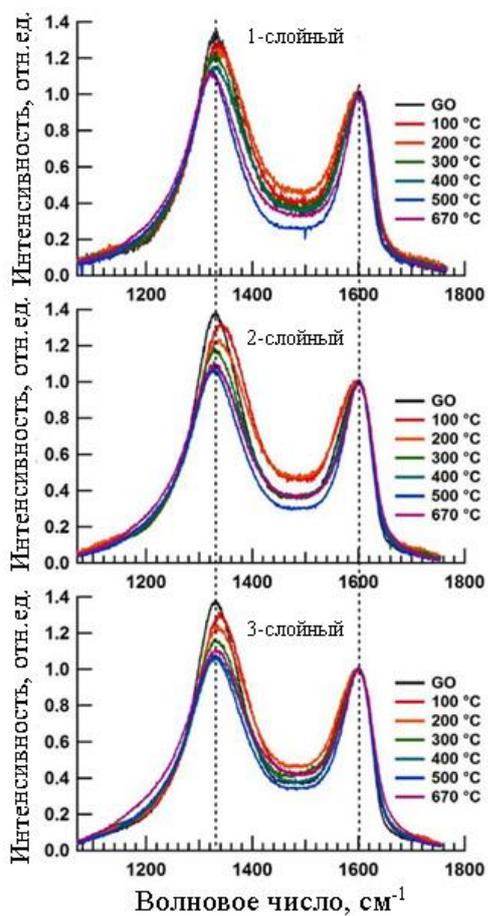


Рисунок 8 – КРС спектр одно-, двух- и трехслойного оксида графена [74]

Чешуйки оксида графена имеют неправильную форму, их латеральный размер может составлять от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров в зависимости от природы используемого графита, времени и типа окисления. Однослойный оксид графена с латеральным размером в несколько микрометров может быть легко обнаружен на стандартном оптическом или флуоресцентном микроскопе. Используя оптическую микроскопию, необходимо чтобы оксид графена был размещен на подходящей диэлектрической подложке (SiO_2/Si (100) или $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (100)) для создания достаточного оптического контраста. На Рисунке 9 представлена микрофотография оптической микроскопии однослойного оксида графена (толщина которого была определена атомно-силовой микроскопией), представленная на Рисунке 10 микрофотография структуры поверхности ОГ выполненная при помощи атомно-силовой микроскопии демонстрирует большое количество складок что указывает на достаточную пластичность или гибкость оксида графена, что свойственно двуслойному или несколькослойному ОГ.

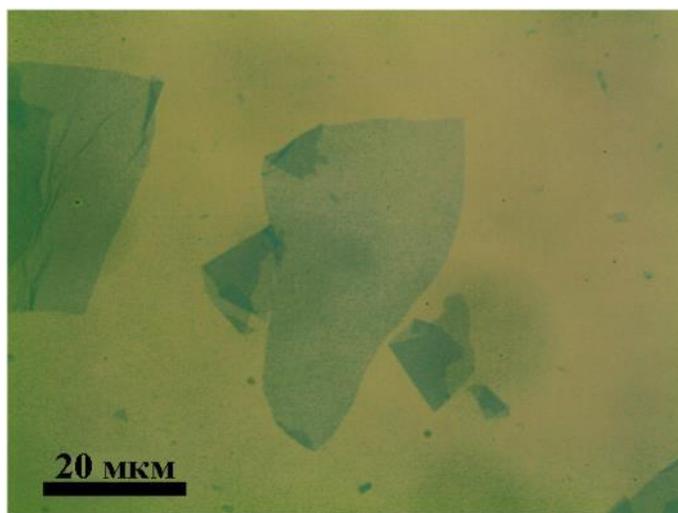


Рисунок 9 – Микрофотография оптической микроскопии чешуйки оксида графена [74]

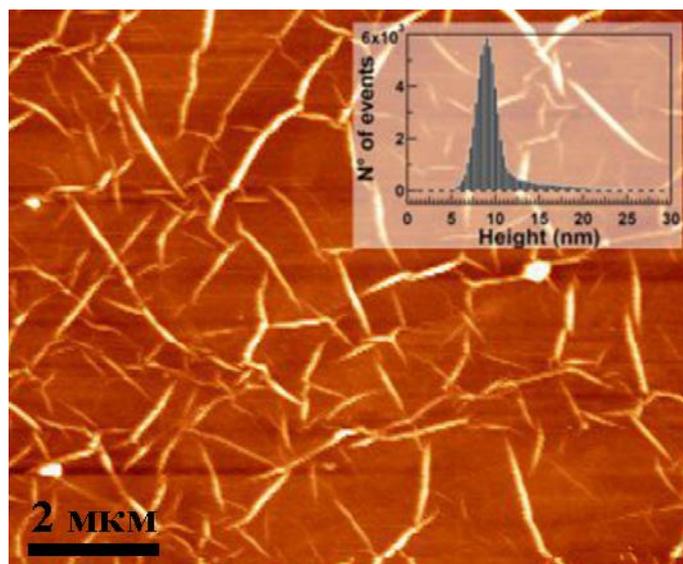


Рисунок 10 – Микрофотография атомно-силовой микроскопии пленки оксида графена [74]

Поскольку оксид графена способен гасить флуоресценцию, это позволяет создавать достаточный оптический контраст при использовании флуоресцентной микроскопии, на Рисунке 11 представлена микрофотография отдельных чешуек оксида графена гасящих флуоресценцию функционализированной подложки SiO₂.

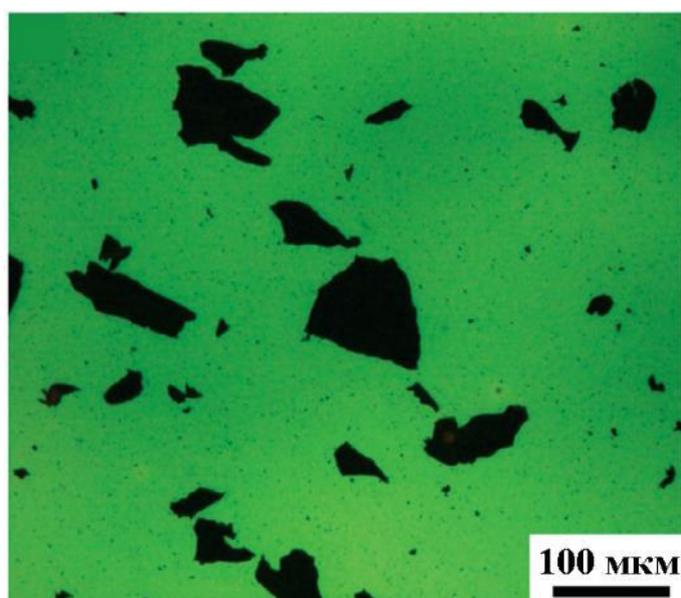


Рисунок 11 – Микрофотография флуоресцентной микроскопии чешуек оксида графена [86]

Средний латеральный размер чешуек оксида графена может быть легко изменен (уменьшен) многократной обработкой ультразвуком (УЗ) [87]. Для изучения эффектов обработки ультразвуком может быть применена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), которая позволяет исследовать крупные по площади области поверхности (до нескольких мм, что может быть полезным для набора статистических данных) с достаточно высоким разрешением и хорошим контрастом. На микрофотографиях сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) представленных на Рисунке 12 можно наблюдать изменение латерального размера оксида графена в зависимости от времени ультразвуковой обработки дисперсии ОГ которая продолжалась на протяжении 2 и 16 часов. Возможность получения чешуек оксида графена с заданным латеральным размером является весьма важной задачей, поскольку способность ОГ реагировать с различными органическими и неорганическими объектами имеет зависимость от размера чешуек. Толщина чешуек ОГ также является немаловажным параметром. Определенная с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) толщина монослойного оксида графена варьируется от 1 до 1,4 нм, что существенно больше чем для графена (0,7 нм), поскольку имеющиеся в ОГ функциональные группы выступают за пределы базальной плоскости.

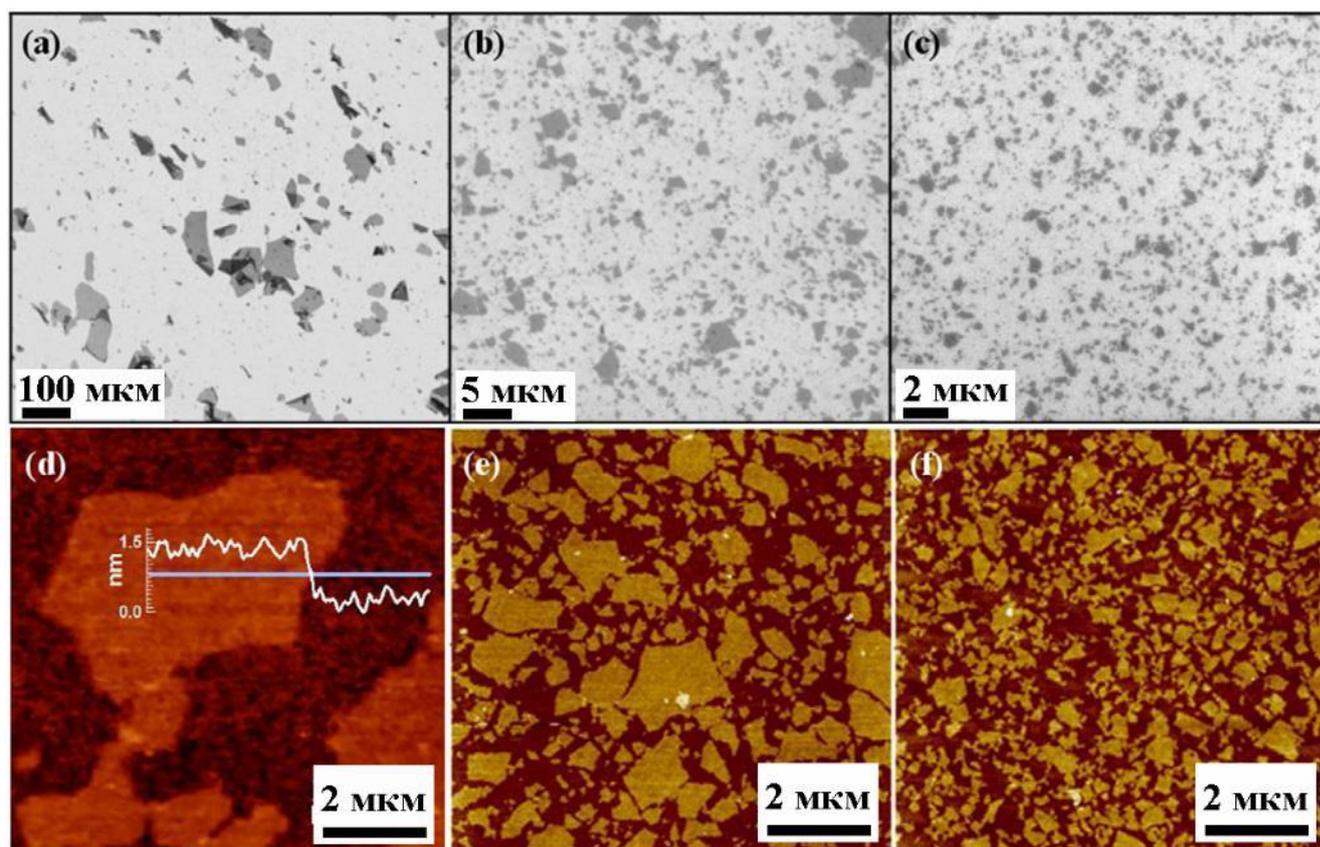


Рисунок 12 – Микрофотографии чешуек оксида графена: а) СЭМ микрофотография чешуек ОГ до обработки УЗ; б) СЭМ микрофотография чешуек ОГ после обработки УЗ в течение 2ч.; в) СЭМ микрофотография чешуек ОГ после обработки УЗ в течение 16ч.; д) АСМ микрофотография чешуек ОГ до обработки УЗ; е) АСМ микрофотография чешуек ОГ после обработки УЗ в течение 2ч.; ф) АСМ микрофотография чешуек ОГ после обработки УЗ в течение 16ч. [74, 87]

Пленки оксида графена изоляторы с поверхностным сопротивлением (R_s) около 10^{12} Ом/кв или выше [89]. При этом собственная изоляционная природа ОГ сильно коррелирует с количеством С:О, т.е. постепенное удаление кислорода с использованием различных химических или термических обработок облегчает перенос зарядов, что приводит к уменьшению R_s на несколько порядков. Электропроводность образцов восстановленного оксида графена может составлять 202 См/см [90].

1.4 Получение оксида графена

Получение оксида графена заключается в окислении порошка графита с образованием оксида графита и последующим расслоением его частиц под действием ультразвука до образования чешуек оксида графена. Для синтеза оксида графита используют следующие методы: метод Хаммерса [91], метод Броди [92], метод Штауденмайера [93], метод Тура [94], оксид графита также может образоваться в процессе электролиза, когда используются графитовые электроды, в присутствии, например, слабой HNO_3 и окисляющего агента. Среди вышеперечисленных методов наибольшее распространение имеет метод Хаммерса [95-96] поскольку данный метод характеризуется большей безопасностью и меньшим временем синтеза. Для увеличения эффективности процесса окисления производится предварительное интеркалирование частиц графита серной кислотой, позволяющее увеличить межплоскостное расстояние углеродных слоев в зернах графита и как результат увеличить доступ окислителя ко всему объему обрабатываемого материала. Данный технологический прием был предложен в 1999 году Н. Ковтюховой с соавторами [97, 98] после чего способ получения оксида графена по методу Хаммерса стал называться модифицированным. Стоит отметить, что кислоты, обладающие слабыми окислительными свойствами, внедряются в графит только в присутствии окислителей, кислоты обладающие сильными окислительными свойствами внедряются в графит из паров или растворов. Так серная кислота не внедряется самопроизвольно в графит при атмосферном давлении и комнатной температуре, необходимым условием образования слоистых соединений графита (ССГ) с серной кислотой – бисульфата графита (при нормальных условиях) является использование таких химических окислителей как KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH})_2\text{S}_2\text{O}_8$ или анодной поляризации графита в серной кислоте.

Получение оксида графена по модифицированному методу Хаммерса состоит из следующих основных стадий:

1. Интеркаляция графита;
2. Получение оксида графита;

3. Ультразвуковое диспергирование оксида графита в воде или другом полярном растворителе.

1.4.1 Интеркаляция графита

Для большего понимания свойств оксида графена рассмотрим стадии его получения более детально. Итак, исходный материал – графит, представляет собой слои атомов углерода в sp^2 -гибридизованных состояниях. Каждый атом углерода в плоскости связан ковалентными связями с длиной $1,4 \text{ \AA}$ с тремя соседними атомами углерода [99]. Слои между собой связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, межслоевое расстояние в графите составляет $3,3 \text{ \AA}$. Энергия связи между слоями графита составляет порядка $40\text{-}45 \text{ кДж/моль}$, что предопределяет возможность внедрения различных веществ в графит [100] с образованием слоистых соединений графита (Рисунок 13).

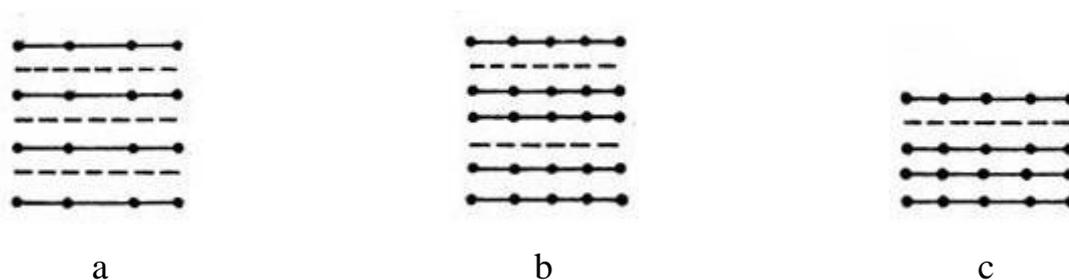
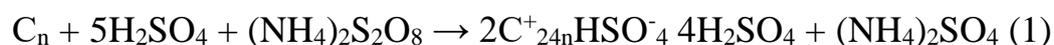


Рисунок 13 – Схема слоистых соединений графита различных ступеней внедрения; а) слоистые соединения 1-й ступени; б) слоистые соединения 2-й ступени; в) слоистые соединения 3-й ступени, где линией с точками обозначен слой графита, пунктирной линией слой интеркалированного соединения

В модифицированном методе Хаммера стадия получения интеркалированных соединений графита осуществляется путем обработки порошка графита в смеси персульфата аммония и серной кислоты с образованием бисульфата графита I степени внедрения:



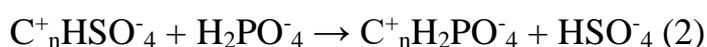
где n-степень интеркалирования

П. Шауфхейтель в 1841 г. открыл бисульфат графита [101], данное соединение послужило началом к исследованию слоистых соединений графита. Как уже было указано выше, интеркаляция серной кислоты в графит происходит только в присутствии окислителей, в качестве которых применяются соединения хрома, персульфаты щелочных металлов или аммония, перекись водорода. В зависимости от степени интеркалирования (C_n) значения для «n» могут составлять 24, 48, 72, 96, 120. Бисульфат графита 1-й степени внедрения это графит с голубой окраской общей формулы $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$. В работе [102] показано, что голубой графит состоит из углеродных слоев и расположенных в межслоевых пространствах бисульфат-анионов HSO_4^{-} и молекул H_2SO_4 , выступающих сольватолигандами по отношению к HSO_4^{-} . При образовании бисульфата графита структура слоев не изменяется, но расстояние между слоями возрастает с 3,3 до 8 Å. Количество внедренных частиц HSO_4^{-} и H_2SO_4 увеличивается с ростом степени окисленности графита и достигает максимальных величин в случае голубого графита, таким образом голубая окраска указывает на полноту процесса интеркалирования. При неполном интеркалировании (например, при недостатке окислителя или при действии восстановителей) образуются бисульфаты более высоких степеней насыщения.

При увеличении номера степени происходит уменьшение плотности слоя интеркалантов [95]. Это свидетельствует о том, что в бисульфатах графита (2-й степени и выше) степень двухмерной упорядоченности является низкой, то есть эти слои подобны жидким пленкам. Более высокая плотность серной кислоты в межслоевых пространствах по сравнению с этой величиной для свободного реагента является доказательством отсутствия параллельной интеркаляции графита молекулами воды. Структура бисульфата графита, как и состав, зависят от вида окислителя и времени реакции.

Реакция образования бисульфата графита является обратимой, при нагревании или восстановлении происходит деинтеркаляция внедренных ионов и молекул. Процесс протекает ступенчато [95, 100] через образование слоистых соединений графита более высоких степеней вплоть до полного восстановления

исходной структуры графита. Бисульфат графита при контакте с графитом, переходит в соединения более высоких ступеней. Потенциалы ССГ 1-й и 2-й ступеней в концентрированной серной кислоте относительно нормального водородного электрода составляют 0,49 и 0,23 В [5]. Органические кислородсодержащие соединения (простые и сложные эфиры, кетоны, кислоты) разрушают бисульфат графита, а его промывка концентрированными минеральными кислотами (селеновой, фосфорной, азотной) вызывают протекание обменных реакций с образованием смешанных слоистых соединений графита:



Неустойчивость бисульфатов графита (особенно 1-й ступени), легкость реакций анионного обмена и деинтеркаляции связаны с [6] высокой подвижностью интеркалатов вдоль кристаллографической оси. Коэффициент диффузии частиц HSO^-_4 составляет 10^{-5} - 10^{-6} см²/с, что близко к значению коэффициента диффузии бисульфат-анионов в воде.

Нагревание бисульфата графита приводит к его разрушению, процесс протекает ступенчато от низких к высоким ступеням [10]. При нагревании до 500-1500°C слоистые соединения графита полностью разрушаются, частицы графита при этом расширяются. Процесс получил название «вспучивание» по аналогии с термическим вспучиванием вермикулита. Количественно степень вспучивания выражают отношением объемов вспученного и исходного слоистого соединения графита [102, 103], которое сильно зависит от скорости нагревания, температуры, состава самого бисульфата графита, размеров его частиц и его степени интеркалирования. Бисульфат графита теряет массу при температуре от 80°C. К 450°C общая потеря массы может достигать 13 %, скорость потери массы максимальна при 400°C. Если тот же процесс вести в среде воздуха, то скорость увеличивается и достигает максимума при 700°C, при 800°C происходит полное выгорание слоистых соединений графита и продуктов его термодеструкции. При быстром нагревании бисульфата графита до относительно высоких температур в межслоевых пространствах развивается высокое давление за счет разложения H_2SO_4 с образованием газообразных продуктов [103]. В результате чего частицы

графита расщепляются на тончайшие слои со складчатой структурой и большим числом дефектов.

ССГ обычно нестабильны, при обработке водой или водными растворами щелочей они разрушаются. Возвращаясь к рассмотрению стадий получения оксида графена стоит указать, что после стадии интеркаляции следует промывка полученного бисульфата графита водой, где при гидролизе незаряженные молекулы кислоты диффундируют из решетки слоистого соединения графита, а анионы обмениваются на гидроксильную группу. Таким образом, обработка водой приводит к разложению бисульфата графита с образованием окисленного графита, который содержит «связанную» серную кислоту и различные кислородсодержащие группы [104]. Вода при гидролизе функционирует как восстановитель, частично восстанавливая положительно заряженные ССГ с выделением кислорода или с образованием кислородсодержащих групп на поверхности графитовых частиц. Т.к. вода является слабым восстановителем, полного преобразования слоистых соединений графита в исходный графит не происходит, образуется промежуточный продукт, содержащий остаточную воду и функциональные группы.

1.4.2 Получение оксида графита

На следующей стадии получения оксида графена образуется оксид графита. Интересным историческим фактом является то, что еще до появления рентгенографических методов исследования для установления «графитовой» природы углерода требовалось определить, можно ли по методу Броди получить из этого углерода графитовую кислоту – называемого так тогда оксида графита. Оксид графита – слоистое соединение графита с ковалентносвязанным кислородом, с массовым отношением С/О от 2,5 до 4,0. Здесь необходимо уточнить, что для оксида графена отношение С/О может быть ниже 2,5 поскольку данный материал образуется через дополнительную стадию интеркаляции графита способствующей более эффективному окислению о чем говорилось выше. Углеродные атомы в оксиде графита частично находятся в sp^3 -гидридизованном

состоянии, π -сопряжение нарушено и, как следствие, наличие диэлектрических свойств 10^3 - 10^7 Ом·см [100], которое изменяется пропорционально уменьшению отношения C/O [105]. Оксид графита обладает отрицательным зарядом что сказывается на легкости образования водных дисперсий [106]. Элементный состав оксида графита, цвет, термическое поведение, свойства, зависят от природы исходного графита и окислителя, времени, температуры и условий получения [106]. Оксид графита термически нестабилен, нагревание в инертной атмосфере или на воздухе при температурах от 100 до 300°C сопровождается свечением и вспышками. Основные продукты термической деструкции – монооксид и диоксид углерода, вода и сажеподобное твердое вещество с низкой (до 0,001 г/см³) насыпной массой [107]. Поведение оксида графита при нагревании зависит от скорости нагрева: при скорости выше 6 град/мин разложение имеет взрывной характер; при скоростях до 1 град/мин разложение протекает умеренно с увеличением объема.

Оксид графита – окислитель, по силе сравнимый с H₂O₂ и диоксидом свинца, он окисляет ароматические и алифатические амины, окисляет ионы Ti³⁺ и Fe²⁺, окрашивает растворы тиоцианатов. Оксид графита содержит воду [100, 101], которая полностью не удаляется даже при длительной вакуумной сушке в присутствии P₂O₅. Предполагается [91, 100, 101, 102, 108], что поглощение молекул воды происходит за счет ее внедрения в межслоевые пространства, где она выполняет функцию сольватиолгандов. Процесс сопровождается набуханием образца и увеличением межслоевого расстояния от 6 Å (оксид графита с влажностью 8 %) до 12 Å (оксид графита с влажностью 95 %). Оксид графита набухает и в других полярных средах (кислотах, спиртах, кетонах, аминах), образуя разные по составу аддукты и гели [2]. Процесс является обратимым, гель оксида графита может быть высушен на подложке с образованием однородных пленок [109].

1.4.2.1 Поверхностные функциональные группы в оксиде графита

Состояние поверхности и природа поверхностных функциональных групп окисленных углеродных материалов (ОУМ) – углей, саж, высокодисперсного графита, были исследованы различными методами [110]. Исследовалась кинетика и термодинамика окисления, образование фазовых и поверхностных окислов, были проанализированы дифференциальные и интегральные теплоты адсорбции кислорода, величина и характер сорбции окисленными и не окисленными сорбентами различных полярных и неполярных веществ, паров воды, аммиака, аминов и др. Исследовалось изменение рН и стабильности суспензий углей разной природы, изменения в процессе окисления углерода величин контактной разности потенциалов и работы выхода электрона, электрокинетического потенциала термо-ЭДС, магнитной восприимчивости и других характеристик [111-116]. Результаты работ дали много ценных сведений о свойствах и поведении окисленных углеродных материалов. Установлено, что на поверхности окисленных углеродных материалов имеются разнообразные кислородсодержащие функциональные группы. Так, в частности, при изучении хемосорбции кислорода на высокочистой графитированной саже [117] обнаружено пять линейных участков на кривых зависимости количества поглощенного кислорода от времени. Поскольку эти участки характеризовались определенными значениями энергии активации адсорбции, авторы пришли к выводу о существовании по крайней мере пяти типов активных центров и соответственно такого же количества различных форм связанного кислорода.

Достаточное количество работ было направлено на детальное изучение химической природы поверхностных соединений ОУМ [118-124]. Предполагалось наличие функциональных групп, аналогичных таковым в органических соединениях. Для конкретизации их природы применялись разнообразные химические методы анализа. Проводились реакции с различными органическими и неорганическими реагентами – диазометаном и различными метилирующими агентами, реактивом Гриньяра, ацетилирующими веществами, треххлористым титаном, гидросиламином, иодидом натрия, гидридами металлов, хлористым

тиоилом с последующим анализом происшедших изменений методами аналитической химии. Так, после обработки диазометаном происходит метилирование функциональных групп, в результате которого карбоксильные группы образуют сложноэфирные (омыляемые под действием сильных кислот), а фенольные – простые эфирные (не реагирующие с кислотами) группировки. Установив количества метоксильных групп до и после омыления и сравнив с общей обменной емкостью по щелочи, можно с высокой точностью, судить об относительных количествах карбоксильных и фенольных групп в данном образце. Метоксилирование с аналогичной целью проводят с помощью абсолютного метилового спирта или диметилсульфата. Количество карбоксильных групп определяют по результатам взаимодействия окисленных углеродных материалов с растворами гидроксида бария, ацетата кальция или другими методами. При этом с помощью баритового метода определяется общее количество карбоксильных и фенольных групп, нейтрализация же ацетатом кальция эквивалентна содержанию карбоксильных групп. Об этом судят либо по количеству выделившейся уксусной кислоты или величине сорбции кальция. Недостатком таких методов является то, что этими основаниями поверхностные группы могут замещаться эквивалентно (если они расположены близко друг от друга и благоприятно ориентированы) и эквимолекулярно. Кроме того, в случае использования $\text{Ba}(\text{OH})_2$ растворы нужно защищать от контакта с углекислым газом. Ошибки кальцийацетатного метода могут быть обусловлены частичной сорбцией выделяющейся при обмене уксусной кислоты. Для определения карбонильных групп использовали реакции восстановления и оксимирования, например солянокислым гидроксиламином в среде триэаноламина или пиридина. Хиноидные группы идентифицировали по реакции с борогидридом калия или лития, треххлористым титаном и другими методами. Для обнаружения перекисных групп пользовались реакцией с йодидом калия. В работах Бозма, обобщенных в [125], для характеристики поверхностных групп окисленные угли титровали основаниями различной силы NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, считая, что бикарбонат натрия нейтрализует наиболее сильнокислотные центры, сода – их же и слабокислотные карбоксильные группы,

щелочь – вдобавок и фенольные, тогда как этилат натрия может взаимодействовать даже с еще менее кислыми кислородсодержащими группами, например спиртовыми гидроксилами. В работе [126] установлено, что на ОУМ содержатся фенольные и карбоксильные группы и сильно-кислотные группировки, причем относительное количество их зависит от способа и степени окисления.

Выводы отдельных авторов о природе, характере и относительном количестве функциональных групп на ОУМ не всегда совпадают, но в результате проведенных исследований [127-132] на поверхности окисленных углеродных материалов были установлены карбоксильные группы, лактонные и лактольные структуры, которые при подходящих условиях могут преобразовываться в карбоксильные группы, фенольные и спиртовые гидроксилы, карбонилы (хиноидные, альдегидные, кетонные), гидроперекисные группы. Предполагалось также, что упомянутые группы могут быть частями более сложных по составу образований [125].

Хотя многие исследователи считают химические методы изучения характера поверхности ОУМ наиболее достоверными, при их использовании возможны осложнения, связанные с относительно небольшими количествами поверхностных кислородсодержащих групп, гетерогенным характером реакций, адсорбцией реагентов. Для исследования химической природы поверхности ОУМ применяются разнообразные физико-химические методы: адсорбционные, изотопные, потенциометрическое титрование, масс-спектрометрические, ИК-спектроскопические, методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса, фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии, полярографии, электронной микроскопии, люминесцентного анализа, газовой хроматографии. Таким образом, с помощью различных физических и химических методов установлено, что на поверхности окисленных углеродных материалов находятся кислородсодержащие функциональные группы которые и обуславливают особенности сорбционного, ионообменного и каталитического поведения ОУМ.

1.4.2.2 Механизм образования оксида графита

Сведения о механизме образования оксида графита позволяют сформулировать лишь некоторые качественные выводы о механизмах реакций. Полагают, что образованию оксида графита всегда предшествует стадия образования слоистых соединений графита с анионами кислот [91, 100]. Обязательные условия синтеза – присутствие окислителей и воды, необходимой для образования кислородных, прежде всего гидроксильных, групп за счет реакций гидролиза солей графита. Оптимальная концентрация воды при окислении графита составляет $25 \pm 5\%$. При содержании воды менее 20% выход продукта реакции снижается. При наличии воды более 30% соль графита не образуется. Установлено [125], что определяющую роль играет не окислительный потенциал системы, а способность окислителя образовывать в ходе реакции «активный» кислород. Понятие «активного» кислорода в данном понимании не совсем корректно, можно предположить, что это высокореакционные частицы, являющиеся донорами кислородных атомов в реакциях образования функциональных групп. Так, окислительная обработка бисульфата графита $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$ растворами CrO_3 , $Ce(NO_3)_4$, $Co_2(SO_4)_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$ в H_2SO_4 не приводит к образованию оксида графита, тогда как в присутствии Mn_2O_7 или диоксида хлора реакция протекает с выходом продукта реакции до 96%. Аналогичный эффект установлен для нитрата графита $C_{24}^{+}NO_3^{-} \cdot 2,5HNO_3$ при его окислении смесью кислорода и озона [125]. Под «активным» кислородом можно понимать и радикальные интермедиаты. С их участием окисление и деструкция С-С связей будет развиваться по дополнительному радикально-цепному механизму и приводить к образованию разнообразных функциональных групп в оксиде графита, а также к моно и диоксиду углерода. Процесс образования оксида графита проходит через различные стадии в зависимости от времени, которое требуется для реакции, эти стадии сопровождаются изменением окраски от голубой через различные оттенки зеленой и до желтой. После просушки конечный продукт приобретает коричневую окраску. Признаком завершения этих стадий служит появление при интенсивной промывке коллоидной взвеси. Кроме того, стоит отметить, что нельзя определенно

сказать о том, какая из реакций в процессе синтеза вносит большой вклад в окисление графита, поскольку существует множество реакционных комбинаций между исходными компонентами и графитом, но также имеют место реакции между продуктами реакции и реагентами на различных стадиях синтеза. Например, в методе Хаммерса используют комбинацию перманганата калия и серной кислоты, хотя перманганат калия является широко используемым окислителем, активным компонентом, по сути, является Mn_2O_7 , формирование которого происходит по схеме:



Так Mn_2O_7 гораздо более реакционноспособный, чем его аналог – MnO_3 .

1.4.3 Ультразвуковое диспергирование оксида графита

Завершающей стадией получения оксида графена методом Хаммерса, помимо отмывки оксида графита является его расслоение под действием ультразвука до образования коллоидной суспензии одно-, двух- или несколькихслойных чешуек оксида графена. В действительности же ультразвуковая обработка является важным этапом процесса синтеза оксида графена [133-135], поскольку от длительности и условий УЗ обработки изменяется фракционный состав обрабатываемого материала, так, уменьшение размера зерен оксида графена наблюдается уже в первые 15 минут. Кроме того, по мере увеличения продолжительности диспергирования наблюдается изменение соотношения кислородсодержащих функциональных групп, например наблюдается увеличение содержания гидроксильных групп за счет гидролиза эпоксидных групп.

1.5 Механизмы восстановления оксида графена

Для преобразования оксида графена часто применяют термические, электрохимические или химические методы восстановления. Полученный на основе данных методик восстановленный оксид графена будет иметь различные характеристики с точки зрения электронных, структурных, физических и поверхностных морфологических свойств, хотя полученные по данным методикам материалы будут иметь близкое сходство с графеном.

1.5.1 Термическое восстановление

Несмотря на то, что методы восстановления оксида графена отличаются друг от друга, природа дезоксигенирования ОГ вне зависимости от метода восстановления будет общей. Энергия связи между графеном и различными кислородсодержащими группами может являться важным показателем для оценки возможности и условий восстановления каждого типа функциональных групп. Так, например в работе [136] используя расчеты теории функционала плотности получена энергия связи эпоксидной группы (62 ккал/моль) и гидроксильной группы (15,4 ккал/моль), что говорит о том что эпоксидные группы гораздо более стабильны, чем гидроксильные группы. В расчетах работы [137] эпоксидные и гидроксильные группы в ОГ делятся на два типа в зависимости от их расположений, в базальной (А, В) или краевой плоскости (А', В') графенового листа (Рисунок 14).

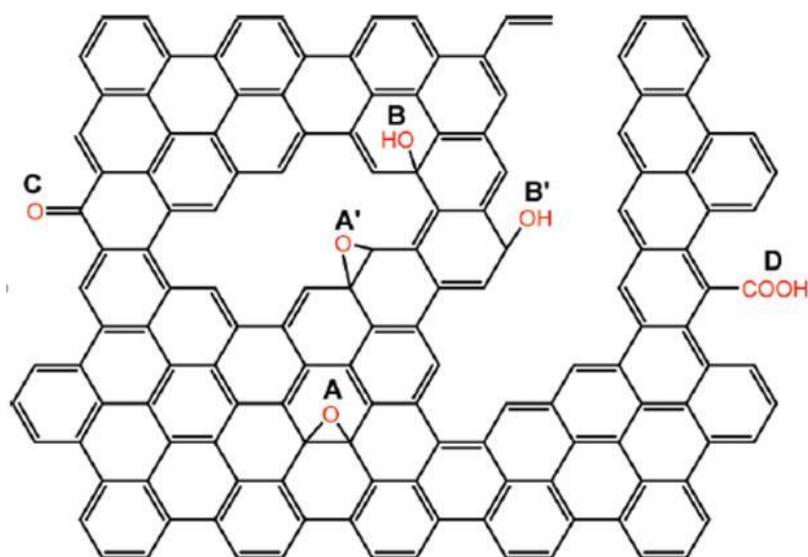


Рисунок 14 – Строение оксида графена

Повышение температуры может способствовать процессу дезоксигенирования ОГ. По подсчетам работы [137] температура диссоциации (T_d) присоединенных гидроксильных групп к краям ОГ составляет 650°C , и только выше этой температуры можно полностью удалить гидроксильные группы. В

данной работе авторы не приводят T_d для эпоксидных групп, но после термической обработки при температуре 700-1200°C в вакууме, гидроксильные группы могут быть полностью удалены, в то время как эпоксидные группы сохраняются. Так же в данной работе приводятся сведения о том, что карбоксильные группы будут медленно отделяться при 100-150°C, в то время как карбонильные группы гораздо более стабильны и могут быть удалены только при температуре выше 1730°C. Согласно этим моделям, многие функциональные группы трудно удалить даже после термического отжига выше 1000°C, в то время как в экспериментальных работах процессы дезоксигенирования протекают не так сложно, как представлено выше.

Авторы работы [138] исследовали термическую стабильность оксида графена, согласно их результатам, большая часть кислородсодержащих групп может быть удалена отжигом при температуре 200°C в среде аргона. После отжига в течение 6 часов по результатам ИК спектроскопии, пики соответствующие эпоксидным и карбоксильным группам существенно уменьшились, а пик для гидроксильных групп полностью исчез. Эти явления становятся еще более выраженными после отжига в течение 10 часов, полученный таким образом восстановленный оксид графена имел соотношение C/O=10. В работах [139, 140] было оценено изменение химической структуры пленок ОГ при различных температурах и атмосферах. Увеличение длительности термообработки показало очевидное усиление процесса дезоксигенирования, авторы [141] обнаружили, что при температуре ниже 500°C, соотношение C/O составило не более 7, в то время как при термообработке, не превышающей 750°C, соотношение C/O было выше. В работе [139] было достигнуто соотношение C/O = 14 после отжига при 900°C в сверхвысоком вакууме в течение 15 мин. Эффект высокотемпературной обработки при 1000°C был также подтвержден высокой электропроводностью, о которой доводится с учетом низкой плотности функциональных групп, но функциональные группы в реальном листе ОГ содержатся в большем количестве, так авторы работы [144] рассчитали энергию хемосорбции атомов кислорода эпоксидных и гидроксильных группы с их различным количеством. Полученные результаты

демонстрируют, что взаимодействие между соседними группами и искажение решетки графена вызванное присоединением функциональных групп с высоким охватом к плоскости графена может сделать их десорбцию намного проще. В работе [145] для моделирования строения оксида графена использовался метод молекулярной динамики (МД), полученные результаты указывают, что эпоксидные группы более стабильны, но существенно искажают графеновую структуру при десорбции. Десорбция гидроксильных групп протекает при низких температурах и без изменений в структуре графена. Удаление атомов углерода из графена с большей вероятностью происходит тогда, когда исходные гидроксильные и эпоксидные группы находятся в непосредственной близости друг с другом. Реакции между двумя соседними функциональными группами при термическом отжиге приводят к образованию карбонильных и эфирных групп, которые термодинамически очень стабильны. В результате большое количество функциональных групп может быть удалено постепенным нагревом выше 200°C в течение длительного времени, но полного обезкислороживания достичь путем термического отжига довольно сложно даже при температурах до 1200°C .

Основываясь на приведенных выше сведениях, восстановление ОГ при высокотемпературном отжиге очень эффективно, но недостаток термообработки также очевиден. Во-первых, высокая температура означает большое потребление энергии и критические условия обработки. Во-вторых, если восстановление выполняется, например для пленки ОГ, нагревание должно быть достаточно медленным, чтобы предотвратить разрушение структуры пленки.

На начальных стадиях развития исследования графена, быстрое нагревание ($>2000^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) как правило использовалось для получения (эксфолиации) чешуек графена из оксида графита [146-148]. Механизм эксфолиации в основном был связан с мгновенным расширением газов CO или CO₂ между углеродными слоями оксида графита при его быстром нагреве. Повышение температуры приводило к разложению кислородсодержащих групп на газы, которые создают огромное давление между слоями оксида графита. Так давление 40 МПа образуется при температуре 300°C , а 130 МПа при температуре 1000°C [147], представлено, что

давление всего лишь 2,5 МПа достаточно для разделения двух слоев оксида графена между собой. Образованные таким образом чешуйки могут быть непосредственно названы графеном. Быстрый процесс нагрева не только расслаивает оксид графита, но также способствует разложению кислородсодержащих групп при повышенной температуре. Этот двойной эффект создает возможность для производства графена в большом количестве. Однако такой подход допустим только для получения графеновых чешуек небольших размеров, содержащих дефекты [141]. Это происходит главным образом потому, что разложение кислородсодержащих групп также удаляет атомы углерода из углеродной плоскости, которая расщепляет графеновые листы на мелкие кусочки и приводит к искажению их формы [149]. Дефекты неизбежно влияют на электронные свойства продукта, в результате чего электропроводность графеновых листов имеет среднее значение значительно ниже, чем у идеального графена.

Альтернативным способом является эксфолиация оксида графита в жидкой фазе, которая позволяет отшелушивать графеновые листы с большими латеральными размерами [150]. Восстановление проводится после того, как образованы макроскопические материалы, например пленки или порошки, путем отжига в инертной или восстановительной атмосфере. Существенное влияние на восстановление ОГ оказывает температура нагрева [151, 152]. В работе [143] продемонстрировано, что электропроводность пленок восстановленного оксида графена (ВОГ) при 500°C составляла всего 50 См/см, в то время как при 700°C и при 1100°C она может составлять 100 См/см и 550 См/см соответственно. Авторы работы [153] использовали обработку дуговым разрядом для отшелушивания оксида графита и соответственно получения ВОГ. Дуговой разряд может обеспечить температуру выше 2000°C в течение короткого времени, однако в дополнение к температуре отжига, атмосфера отжига имеет важное значение для восстановления ОГ, так как газообразный кислород должен быть полностью исключен. Отжиг обычно проводится в вакууме [151], в инертной [143] или восстановительной атмосфере [154]. Авторы [151] восстановили пленки ОГ за счет термического воздействия при 1000°C, и обнаружил, что вакуум ($<10^{-5}$ Па) является

ключевым для восстановления ОГ, в противном случае пленки можно быстро потерять через реакцию с остаточным кислородом внутри системы. То же самое условие следует также учитывать и для инертной атмосферы. Таким образом, восстановительный газ, такой как H_2 добавляется для потребления остаточного кислорода, кроме того, из-за высокой восстановительной способности водорода при повышенных температурах может быть реализовано восстановление ОГ при относительно низкой температуре в атмосфере H_2 . В работе [154] сообщается, что ОГ можно восстановить при $450^\circ C$ в течение часа. Из смеси Ar/H_2 (1:1) получен ВОГ с соотношением C/O 14,9. Авторы сообщили, что отжиг в среде аммиака при низком давлении кроме восстановления ОГ может привести одновременно и к его легированию (уровень легирования 5% N при $500^\circ C$) кроме того продемонстрировано, что ОГ отожженный в NH_3 показывает более высокую проводимость чем отожжённый в H_2 и демонстрирует n-тип проводимости, что может оказаться полезным для применения в электронной технике. В работе [155] показано, что дефекты в восстановленном оксиде графена могут быть «восстановлены» путем обработки материала в этилене при высокой температуре ($800^\circ C$). С этим пост-восстановительным осаждением углерода, электропроводность индивидуального листа ВОГ может достигать 350 См/см. Авторы [156] сообщают о аналогичном эффекте зарастания дефектов для листов ВОГ при термообработке с ароматическими молекулами.

1.5.2 СВЧ и фототермическое восстановление

Для восстановления оксида графена может использоваться сверхвысокочастотное (СВЧ) излучение [157-160]. Главным преимуществом СВЧ перед традиционными методами нагрева является равномерный и быстрый нагрев вещества, поскольку ОГ при СВЧ излучении способен всего за 2 с. разогреться до $400^\circ C$ [161]. СВЧ нагрев как метод широко используется для эксфолиации и восстановления материалов на основе графита. Например, возможно получение графена путем эксфолиации и восстановления оксида графита под действием СВЧ излучения. Так в работе [157] при обработке порошков оксида графита в

микроволновой печи был получен восстановленный оксид графена в течение 1 мин в условиях окружающей среды. Некоторыми исследовательским группами было выполнено восстановление оксида графена под действием СВЧ излучения в растворе, например в диметилацетамиде с водой [162] (Рисунок 15).

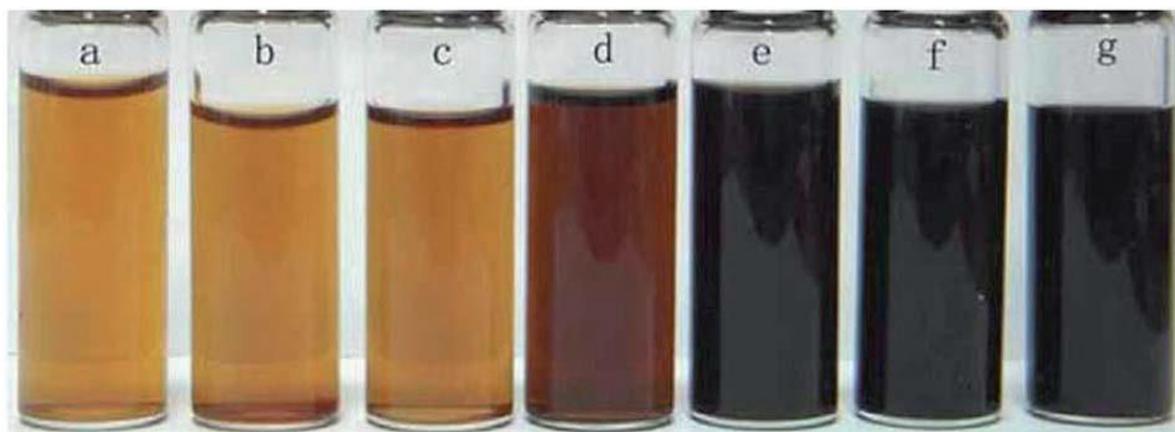


Рисунок 15 – Дисперсии оксида графена с концентрацией 0,56 мг/мл после различного времени СВЧ обработки: а) водная дисперсия оксида графена после СВЧ обработки в течение 1 мин.; б) дисперсия оксида графен в DMAc/H₂O (6:1); с- f) дисперсия оксида графен в DMAc/H₂O (6:1) после СВЧ обработки в течение 1, 2, 3, и 10 мин; g) дисперсия графена в DMAc с концентрацией 1 мг/мл

Так же еще одним из процессов восстановления ОГ является его восстановление при облучении видимым или УФ-светом. В работах [163-164] показано, что фотовосстановление суспензированного в этаноле ОГ возможно в присутствии катализаторов TiO₂ или ZnO. Фотовосстановление ОГ наблюдали также и в водном растворе, где в качестве катализатора использовался полиоксалат ванадия [165-168]. Фототермическое восстановление является достаточно универсальным подходом к получению ВОГ. Так в работе [169] были получены пленки из восстановленного оксида графена под действием УФ-излучения. В работе [166] пленки ОГ были восстановлены с помощью вспышки ксеноновой лампы, фотоэнергии которой во время вспышки на близком расстоянии (<2 мм, 1 Дж/см²) достаточно для дезоксигенирования ОГ. Пленки ОГ после обработки под

действием вспышки ксеноновой лампы расширяются в десятки раз в результате быстрой дегазации, при этом электропроводность такой пленки составляет около 10 См/см. Поскольку свет может быть легко сфокусирован, в работе [170] производилось восстановление пленки ОГ по заданному шаблону лазерным лучом (длина волны 790 нм, длительность импульса 120 фс, частота 80 МГц), в результате участки пленки восстановленного оксида графена шириной до 1,5 мм имели электропроводность 256 См/см.

1.5.3 Электрохимическое восстановление

Достаточно перспективным методом восстановления оксида графена является электрохимическое восстановление. Хотя электрохимически восстановленный оксид графена ранее был известен из работ, в которых на поверхность графеновых материалов наносились металлические наночастицы с помощью электроосаждения [171], только недавно электрохимическое восстановление стало изучаться с точки зрения направленного изменения структуры оксида графена или самого графена [172-180]. Так в работе [181] были представлены результаты, для получения которых тонкие пленки оксида графена наносились на различные подложки (стекло, пластик, ИТО), далее на противоположные стороны пленки помещались электроды, восстановление проводилось в электролите на основе фосфата натрия. Восстановление начиналось при -0,60 В и достигало максимума при -0,87 В, быстрое снижение наблюдалось в течение первых 300 с., затем наблюдалось снижение тока в течении 2000 с. и достижение фоновых уровней тока в течение 5000 с. Элементный анализ полученного материала показал соотношение $C/O=3,56$, электропроводность пленок составила 85 См/см. При этом механизм восстановления остается неясным, авторы предложили путь реакции, показанный на рисунке 16, подчеркнув решающую роль ионов водорода в электролите.

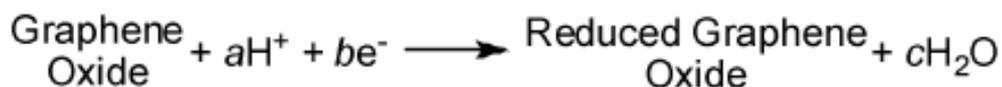


Рисунок 16 – Модель электрохимического восстановления оксида графена в электролите на основе Na_3PO_4

В работе [182] производилось восстановление оксида графена в виде пленок нанесенных на поверхность SnO_2 в водном (AgCl) и органическом (TEA BF_4) электролитах. Авторами было установлено, что процесс восстановления в водных электролитах начинается при меньших отрицательных значениях потенциалов чем в органических растворах. В водных растворах восстановление происходило при потенциалах от 0 до -0,8 В и рН 2, и от 0 до -1,3 В при рН 12 (Рисунок 17).

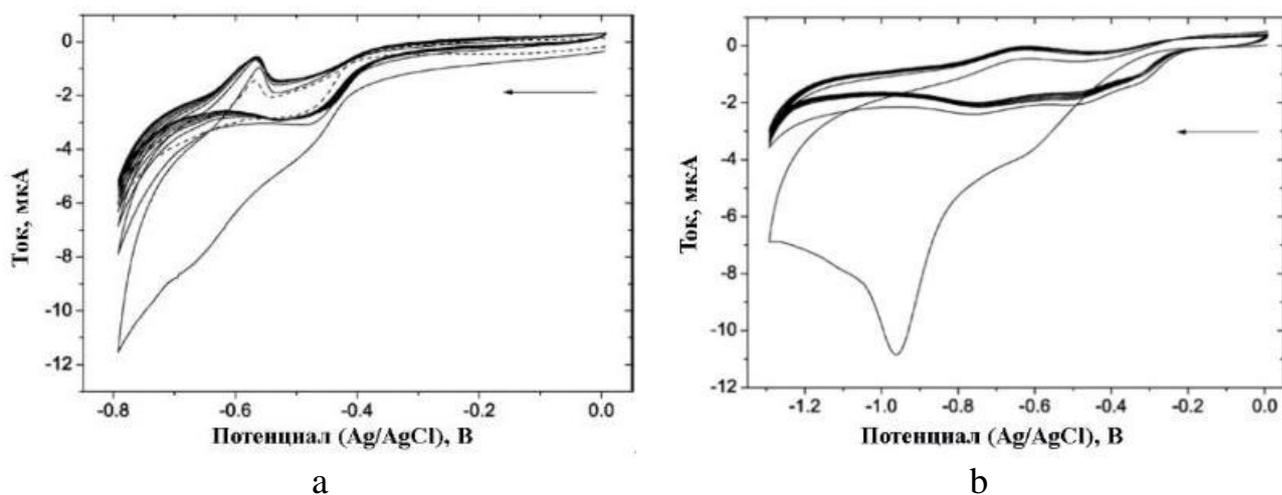


Рисунок 17 – Циклическая вольтамперограмма электрохимического восстановления оксида графена в водном электролите: а) рН=2 (пунктирной линии соответствует образец SnO_2 используемый в качестве коллектора тока); б) рН=12

Авторы также привели результаты влияния толщины пленки оксида графена на процесс восстановления, из которого установлено, что ток восстановления увеличивается по мере увеличения толщины слоя ОГ. Кроме того на основе результатов ИК спектроскопии с Фурье преобразованием было продемонстрировано снижение интенсивности пиков характерных для

карбонильных групп (1740 см^{-1}) и гидроксильных групп (1570 см^{-1}) при потенциале $-2,1\text{ В}$ в пропиленкарбонате, при дальнейшем снижении потенциала до $-3,0\text{ В}$, полоса поглощения при 3480 см^{-1} была не различима, также ОН родственные полосы при 1400 и 1080 см^{-1} стали менее выраженными, при этом полоса при 1550 см^{-1} характерная для С-С стала более выраженной (Рисунок 18). Соотношение С/О в полученных пленках ВОГ составило 4.

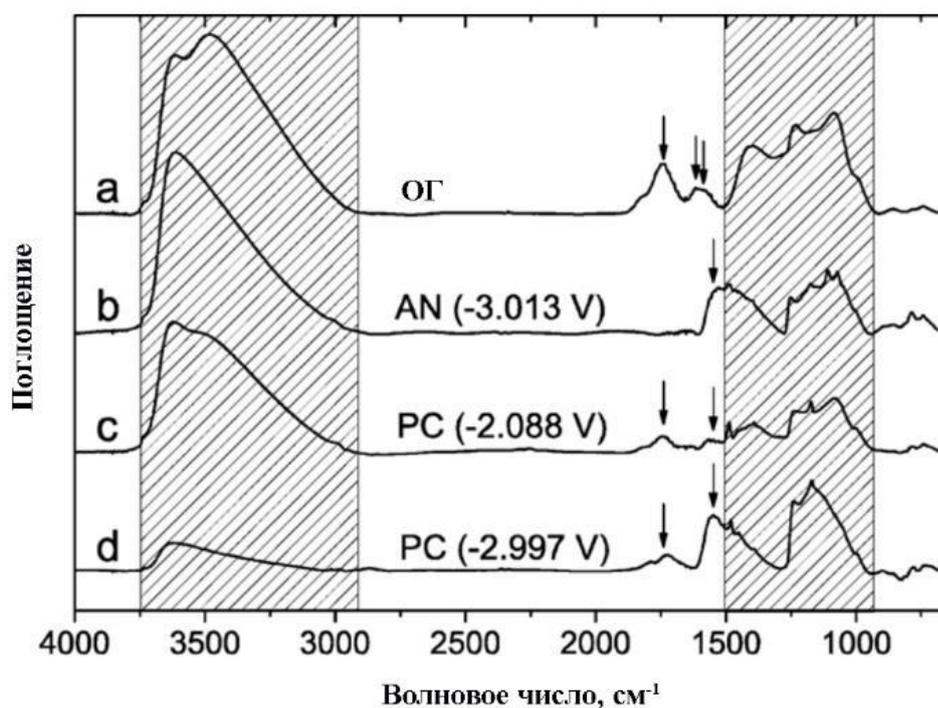


Рисунок 18 – ИК спектры оксида графена и восстановленного оксида графена полученных при различных потенциалах в AN и PC электролитах [182]

Стоит отметить, что хотя данный метод восстановления представляется чрезвычайно эффективным и исключает необходимость использования опасных химических реагентов и их побочных продуктов, электрохимическое восстановление оксида графена не было продемонстрировано на крупных образцах.

1.5.4 Химическое восстановление

Как правило, химическое восстановление оксида графена может быть реализовано при комнатной температуре или при умеренном нагревании.

Требования к оборудованию не столь критичны и в целом метод химического восстановления оксида графена является достаточно дешевым и доступным для массового производства графеновых материалов.

Как и в случае термического восстановления, при химическом восстановлении невозможно полностью удалить все функциональные группы. Самое высокое соотношение C/O о котором сообщается составляет не более 15 [183]. Одной из важных особенностей химического восстановления ОГ является то, что дезоксигенирование может происходить при низких или умеренных температурах с помощью реагентов-восстановителей. Поскольку процессы химического восстановления зависят от химических реакций, химическое дезоксигенирование может быть селективным по отношению к определенным функциональным группам в зависимости от используемого восстановителя. Но механизмы химического восстановления ОГ не предложены, и только в нескольких работах приводятся примеры восстановления оксида графена гидразином с использованием молекулярного моделирования. Механизм восстановления гидразином был впервые предложен Станковичем и др. [184], как показано на Рисунке 19 процесс восстановления начинается с вскрытия эпоксидных групп гидразином с образованием гидразиноспиртов, а исходное производное полученное при вскрытии эпоксигрупп далее реагирует с гидразином с образованием гидразиногрупп, которые отрываются при термической элиминации [185, 186], что приводит к восстановлению оксида графена.

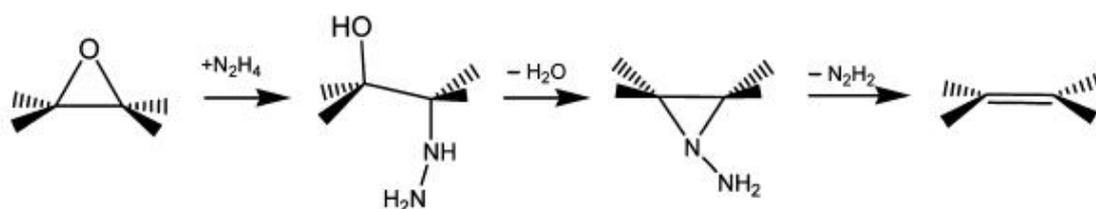


Рисунок 19 – Модель взаимодействия эпоксидной функциональной группы с гидразином при химическом восстановлении оксида графена [184]

Авторы [187, 188] рассмотрели восстановление эпоксидных групп гидразином на монослое оксида графена с использованием расчетов теории функционала плотности. Их результаты доказали, что реакция восстановления инициируется переносом водорода из гидразина, и образованием производных, таких как NHNH_2 . Были представлены три механизма восстановления оксида графена (Рисунок 20) связанных с взаимодействием гидразина с эпоксидными группами. Механизм 1 происходит в три этапа: во-первых, гидразин N_2H_4 вступает в реакцию с углеродом эпоксидного цикла, что приводит к его вскрытию и формированию промежуточного продукта «int1». Далее, атом водорода переходит из гидразиновой группы к кислороду вскрытой эпоксидной группы образуя гидроксильную группу и гидразиновый спирт – «int2». Затем, еще один атом водорода переходит из гидразиновой группы в гидроксильную группу образуя молекулу воды и цис-диазин сформировав таким образом восстановленный оксид графена. В механизме 2 взаимодействие с эпоксидными группами происходит в два этапа. В начале N_2H_4 вступает во взаимодействие с ближайшим к эпоксидной группе sp^2 -углеродом. Далее атом водорода переходит из N_2H_4 в эпоксидную группу образуя промежуточный продукт «int». Вторым этапом развивается аналогично третьему этапу механизма 1 с образованием H_2O и цис- N_2H_2 . В механизме 3 дезэпоксирование происходит в три этапа. В начале N_2H_4 вступает во взаимодействие с sp^2 -углеродом находящемся в метоположении от эпоксидной группы, образуя промежуточный продукт «int1» в котором на втором этапе происходит вращение гидроксильных и гидразиновых групп. На третьем этапе атом водорода из NHNH_2 группы переходит к OH группе образуя H_2O и цис- N_2H_2 .

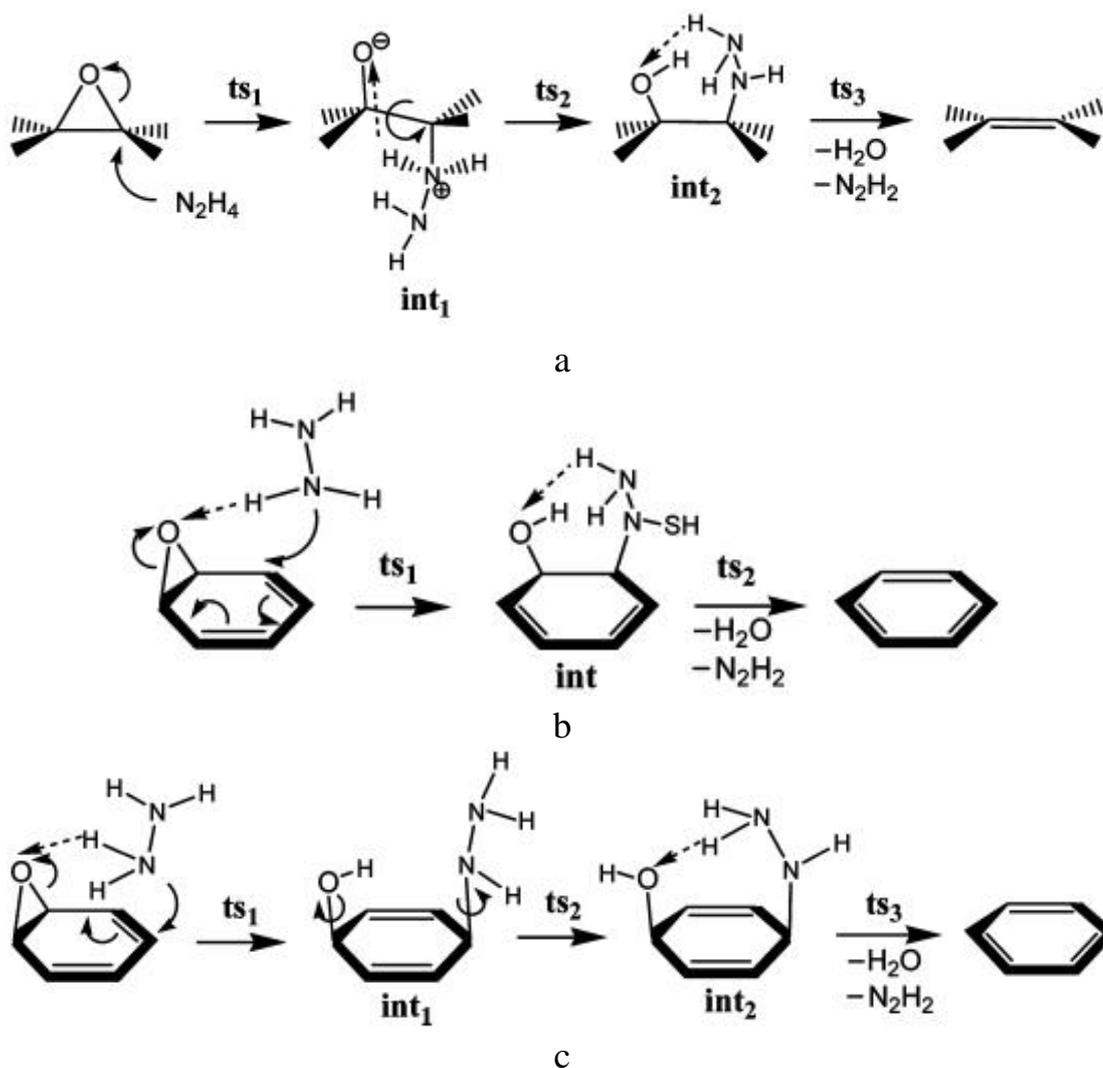


Рисунок 20 – Модель химического восстановления оксида графена гидразином для эпоксидных функциональных групп: а) механизм 1; б) механизм 2; с) механизм 3 [188]

На основе анализа свободной энергии Гиббса протекающих процессов авторами было установлено, что стадия переноса водорода является определяющей скоростью суммарной реакции восстановления эпоксидных групп в связи с чем, механизм реакций 3 является наиболее эффективным, на Рисунке 21 представлены трехмерные атомные структуры продуктов образующихся при восстановлении гидразином по механизму 3.

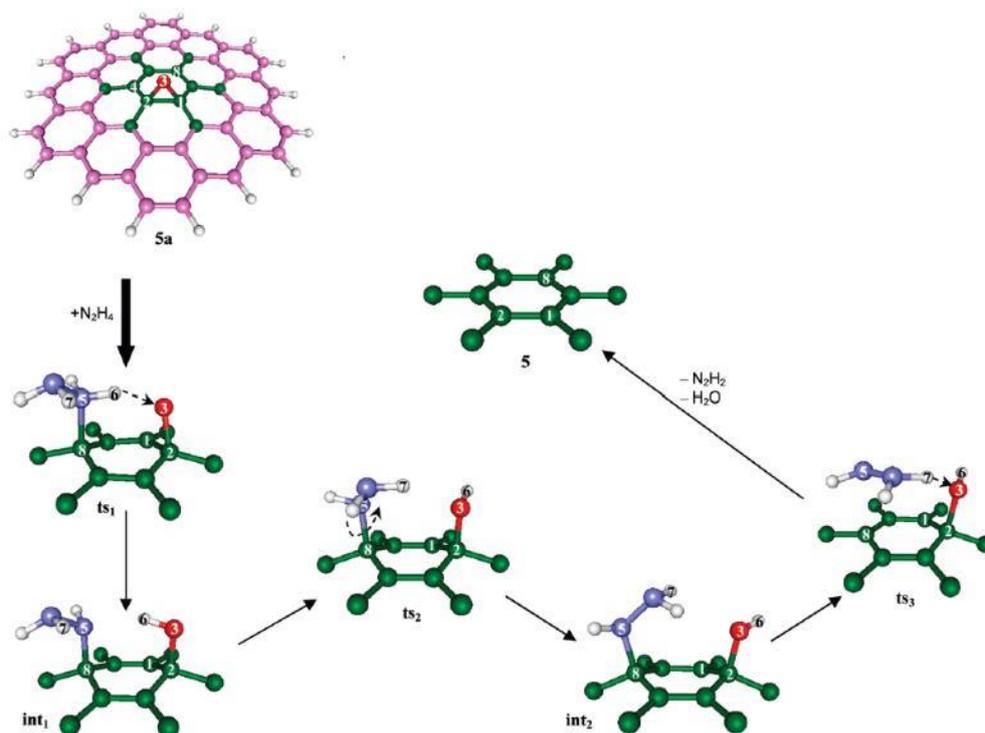
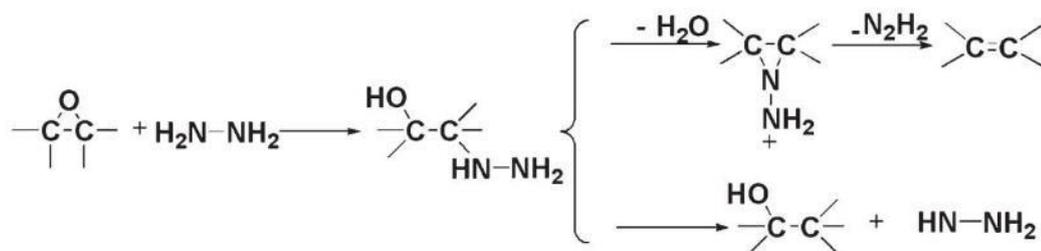


Рисунок 21 – Модели трехмерных атомных структур продуктов, образующихся при восстановлении оксида графена гидразином [188]

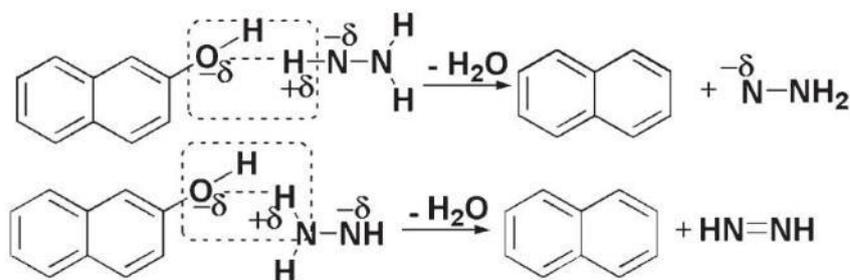
Авторы [188] разъяснили что действие гидразина может привести только к восстановлению эпоксидных групп, в то время как для восстановления гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп не было найдено никакого пути реакции. Они проработали несколько путей восстановления ОГ гидразином, и все они начинаются с взаимодействия эпоксидных групп и образования гидроксильных групп на исходных участках. По расчетам авторов гидроксильные группы не являются стабильными даже при умеренных температурах и могут быть удалены или мигрировать. Таким образом было предложено два механизма восстановления гидроксильных групп, в первом варианте восстановление происходит в два этапа с образованием монооксида углерода и графенового листа с вакансией. Во втором варианте гидроксильная группа непосредственно покидает графеновый лист образуя ОН радикал. Так в работе [189] была исследована адсорбция ОН радикала на графитовых поверхностях, где сообщается о сходных путях реакции ОН радикала.

В результате, предполагается следующий путь восстановления оксида графена гидразином, представляющий собой комбинацию раскрытия эпоксидных групп с образованием гидроксильных групп и дегидроксилирования путем умеренной термической обработки. После этого процесса углеродная плоскость ОГ может быть такой же чистой, как и у графена. Это предложение подкрепляется восстановлением ОГ горячими щелочными растворами [189] и галогенводородными кислотами [190], так как реакции размыкания колец могут катализироваться как щелочами, так и кислотами [191].

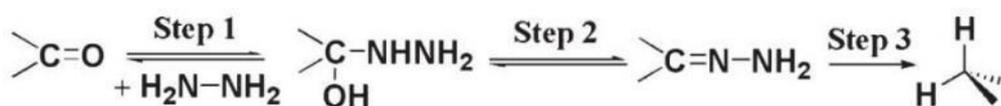
В работе [192] были получены экспериментальные сведения о продуктах образующихся при восстановлении оксида графена гидразином, авторы представили механизм взаимодействия эпоксидных групп с гидразином идентично механизму описанному выше с образованием на промежуточной стадии $-HNNH_2$ и $-OH$ групп [187]. Кроме того, в работе представлено что все три атома водорода в $NHNH_2$ способны вступать в реакцию с гидроксильными группами благодаря электростатическому притяжению [193, 194] тем самым образуя $N-NH_2$ вместе с H_2O . Что касается карбонильных групп, то одиночные парные электроны в атоме азота могут выступать в качестве нуклеофила для участия в реакции с электрофильным карбонилем с образованием гидразинового спирта. Однако гидразиновый спирт по своей природе термически нестабилен и склонен к обезвоживанию, что приводит к образованию гидразона, который приводит к удалению кислорода [195] (Рисунок 22). Учитывая высокую температуру и сильную основность реакционной среды, дальнейшее восстановление гидразона реакцией типа Вольфа-Киршнера-Хуанга также может иметь место.



a



b



c

Рисунок 22 – Модель химического восстановления оксида графена гидразином: а) для эпоксидных функциональных групп; б) для гидроксильных функциональных групп; с) для карбонильных функциональных групп [195]

Типы восстановителей

Итак, получение оксида графита впервые было осуществлено более 150 лет назад, а попытки удалить кислородсодержащие функциональные группы из оксида графита химическими методами появились примерно еще через 80 лет. Так в работе Дж. Брауэра (1963 г.), отмечалась обработка оксида графита гидразином, гидроксиламином, ионами железа (II) и олова (II) для восстановления [196]. Как было указано выше химическое восстановление оксида графена может быть селективным по отношению к определенным функциональным группам в зависимости от используемого восстановителя, в связи с чем целесообразно рассмотреть примеры использования различных восстановителей. Но прежде, чем перейти к рассмотрению применяемых восстановителей необходимо отметить, что

на восстановление оксида графена указывает изменение цвета реакционной смеси от коричневого (ОГ) до черного (ВОГ), увеличение гидрофобности материала в результате удаления кислородсодержащих функциональных групп. На основе более детальных анализов о восстановлении оксида графена можно судить по снижению содержания элементарного кислорода (часто представленного в виде отношения C/O) и увеличению электропроводности графеновых материалов.

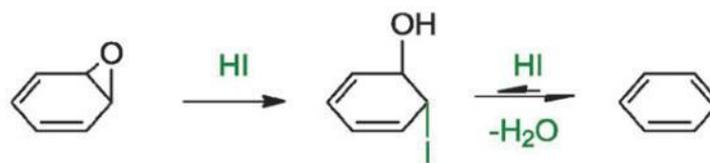
Борогидрид натрия (NaBH_4) является наиболее распространенным восстановителем, широко известным в синтетической химии. Это соль, содержащая BH_4^- анион, который растворим в водных и спиртовых средах. В присутствии электрофила, такого как карбонильная функциональная группа, борогидридный анион легко выполняет реакцию переноса гидрид-иона с образованием BH_3 , это происходит пока не будут исчерпаны все B-H связи, однако на практике такая реакция редко бывает столь эффективной. Способность BH_4^- восстанавливать карбонильную группу также ограничена типами карбонильных групп, например простые карбонильные соединения, такие как альдегиды и кетоны, восстанавливаются NaBH_4 до спиртов, в то время как менее реакционноспособные карбонильные соединения, такие как сложные эфиры или амиды, не восстанавливаются.

Использование NaBH_4 в качестве восстановителя для оксида графена впервые было сообщено в работе [197] целью которой было полное восстановление оксида графена. Восстановленный оксид графена показал проводимость 12,5 См/см. В работе [198] авторы провели исследование влияния концентрации NaBH_4 на электрические свойства полученного ВОГ, для чего погружали полоски оксида графена в раствор NaBH_4 с различной концентрацией. Исследователям удалось достичь значений электропроводности 45 См/см с соотношением C/O=8,6.

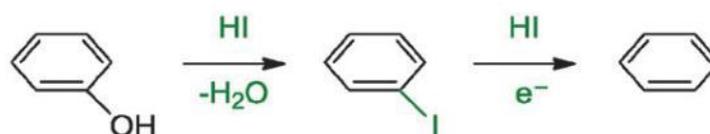
Алюмогидрид лития является сильным восстановителем благодаря слабым связям Al-H, его восстановительная способность превосходит борогидридные соли, в результате чего более окисленные группы, например карбоксильные, могут быть восстановлены до соответствующих гидроксильных групп. В работе [199] алюмогидрид лития исследовался в качестве восстановителя для оксида графена в

сравнении с борогидридом натрия и гидразином. Восстановленный оксид графена полученный с использованием алюмогидрида лития, продемонстрировал самое высокое соотношение $C/O = 12$, для $NaBH_4$ $C/O = 9,5$, N_2H_4 $C/O = 11,5$.

Галогенводородные кислоты такие как HI, HBr и HCl часто используются в синтетической химии для реакций нуклеофильного замещения. Галогениды имеют нуклеофильную природу с увеличением нуклеофильности от $Cl^- < Br^- < I^-$. Кроме того, галогенводородные кислоты также способны раскрывать эпоксидные группы. Таким образом галогенводородные кислоты являются отличными кандидатами для удаления гидроксильных и эпоксидных функциональных групп в оксиде графена. Галогенводородные кислоты ранее применялись для восстановления оксида графита, в последние годы вновь появились работы по восстановлению оксида графена [200]. Восстановление оксида графена проводилось йодоводородной кислотой в двух различных фазах, жидкофазная реакция протекала значительно эффективнее, чем реакция в паровой фазе. Полученный ВОГ в результате жидкофазной реакции обеспечивал отношение $C/O = 11,5$ и электропроводность 304 См/см. Остаточный йод отсутствовал в графене. Авторами были предложены механизмы восстановления эпоксидных, гидроксильных и карбонильных функциональных групп представленные на Рисунке 21. Они включали йодирование спиртов, расщепление эфира, восстановление ароматических иодидов и частичное восстановление карбонильной части.



a



b

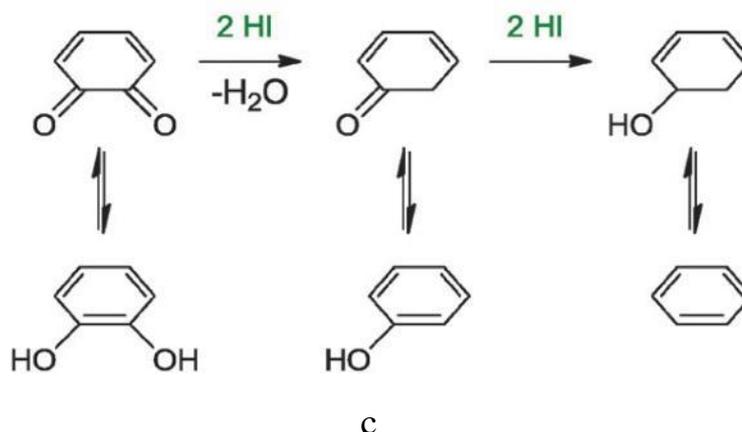


Рисунок 21 – Модель восстановления оксида графена йодоводородной кислотой: а) для эпоксидных функциональных групп; б) для гидроксильных функциональных групп; с) для карбонильных функциональных групп [200]

В другом подобном исследовании [201] оксид графена подвергался восстановлению йодоводородной кислотой при 100°C , в результате чего был получен восстановленный оксид графена с отношением $\text{C}/\text{O} = 12$. В работе [202] восстановление оксида графена было произведено обработкой бромистоводородной кислотой в результате чего был получен ВОГ с низкой электропроводностью $0,00023 \text{ См/см}$ авторы предположили, что низкая электропроводность может быть связана с присутствием остаточных бромидов в ВОГ.

Серосодержащие восстановители

Диоксид тиомочевина. Хотя использование обычных восстановителей для оксида графена может быть предпочтительным, нетрадиционные восстановители потенциально могут также обеспечить сопоставимую эффективность. Диоксид тиомочевина уже давно применяется в качестве сильного восстановителя в текстильной, бумажной, и кожевенной промышленности. Более важно, что диоксид тиомочевина, как сообщается, демонстрирует отличное дезоксигенирование α , β -эпоксикетонов, а также восстановление кетонов, ароматических нитро, азо, азокси, гидразо и сероорганических соединений. Было высказано предположение, что диоксид тиомочевина может обеспечить возможность для крупномасштабного

производства восстановленного оксида графена из-за его низкой стоимости и не токсичных промышленных отходов (мочевины и сульфита натрия) от реакции восстановления. Так в работе [203] путем обработки оксида графена диоксидом тиомочевины в щелочной среде был получен восстановленный оксид графена с соотношением $C/O = 14,5$. Авторы работы [204] сообщили о сходной восстановительной способности тиомочевины в щелочной среде, ВОГ показал отношение $C/O = 5,89$ и проводимость 32 См/см . Параллельное сравнение, проведенное с оксидом графена восстановленным гидросульфитом натрия и L-аскорбиновой кислотой, показало превосходную восстановительную способность для диоксида тиомочевины. В работе [205] сообщается об использовании диоксида тиомочевины в качестве восстановителя для оксида графена при замене NaOH на NH_3 для достижения щелочной среды. Полученный ВОГ показал отношение $C/O = 6$ и электропроводность $2,9 \text{ См/см}$.

Этантиол-алюмохлоридные комплексы. Будучи убежденным в том, что большинство восстановителей, таких как борогидрид натрия и алюмогидрид лития, могут только восстанавливать кислородсодержащие группы до гидроксильных фрагментов, была предпринята попытка избирательного удаления гидроксильных групп с использованием этантиол-алюмохлоридных комплексов [206]. Восстановленный оксид графена был получен с соотношением $C/O = 4,71$. Кроме того, полученный ВОГ обладал хорошей диспергируемостью в водных средах, возможно за счет присутствия карбоксильных групп, которые не были восстановлены.

Реактив Лавессона (2,4-бис (4-метоксифенил)-1,3,2,4-дитиофосфенат-2,4-дисульфид) – тионирующий агент, состоящий из четырехчленного цикла чередующихся атомов фосфора и серы. Этот коммерчески доступный реагент используется при тионировании карбонильных соединений [207], реагент Лавессона является одновременно чрезвычайно эффективным и также универсальным для тионирования алифатических, ненасыщенных, ароматических и гетероциклических карбоксамидов, реагент Лавессона имеет широкое применение в синтезе аминокислот. Он был использован для преобразования карбонильных

фрагментов в амидных или сложноэфирных функциональных системах в тиокарбонильные группы [208]. Реакционная способность реагента Лавессона определяется его промежуточными веществами – дитиофосфин илидами. В работе [209] сообщается о восстановлении оксида графена реактивом Лавессона (Рисунок 22). Авторы предположили, что нуклеофильный атом серы реакционноспособных дитиофосфин-илидов мог вступить в реакцию с кислородсодержащими группами оксида графена, что и приводит к вскрытию цикла эпоксидной группы. Гидроксильные группы по мнению авторов были восстановлены за счет прямой реакции с дитиофосфин илидами.

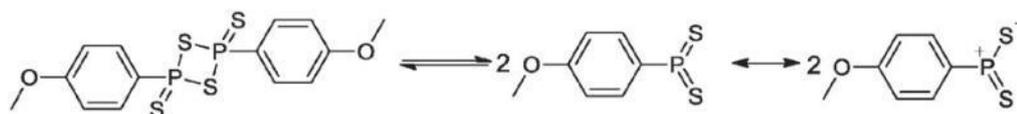


Рисунок 22 – Модель восстановления оксида графена реактивом Лавессона [209]

Такие серосодержащие соединения как NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, SoC_2 и SO_2 , были применены в качестве восстановителей оксида графена в работе [210]. Восстановление проводилось в смеси оксида графена в среде $\text{DMAc}/\text{H}_2\text{O}$, поскольку ранее было показано, что DMAc способствует восстановлению оксида графена. Среди серосодержащих соединений SoC_2 показал наилучшую степень восстановления, при которой полученный ВОГ имеет отношение $\text{C}/\text{O} = 8,48$. Авторы предложили механизм восстановления для NaHSO_3 на основе двухступенчатой нуклеофильной реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ (Рисунок 23).

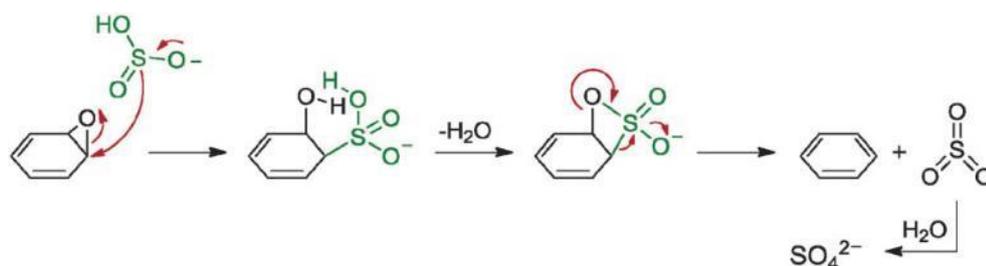


Рисунок 23 – Модель восстановления оксида графена гидросульфитом натрия [210]

В работе [211] исследователи провели восстановление оксида графена тиомочевинной, где в результате был получен ВОГ с отношением C/O = 5,6 и хорошей стабильностью дисперсии в этаноле и ДМФ.

В работе [212] ВОГ был получен при прямой обработке оксида графена тиофеном в течение 24 ч, с соотношением C/O = 10. При этом тиофен окислялся и полимеризовался, в то время как высвобождающиеся электроны восстанавливали оксид графена. При полимеризации тиофена в сочетании с выделением газа SO₂ образуется π-сопряженный полигидрокарбонат, который адсорбируется на графеновых поверхностях. Последующий термический отжиг при 800°C удалял адсорбированный полигидрокарбонат, что приводило к улучшению соотношения C/O до 16,8.

Азотсодержащие восстановители

Гидроксиламин, NH₂OH – представляет собой производное аммиака, в котором один атом водорода замещен гидроксильной группой. Применяется в производстве нейлона и восстановлении ионов металлов, таких как Cu²⁺, Pd²⁺, Ag⁺ и Au³⁺. Слабая реакционная способность с водой побудила исследовать возможность его применения в качестве восстановителя для оксида графена [213]. Авторы работы [194] первыми использовали гидроксиламин в качестве восстановителя для оксида графена. Полученный восстановленный оксид графена имел отношение C/O = 9,7 и электропроводность 150 См/см. Авторы предложили ряд механизмов восстановления оксида графена, представленных на Рисунке 24. При восстановлении эпоксидной группы гидроксиламин приводил к вскрытию эпоксидного цикла с последующим переносом протона и образованием молекулы воды и N-гидроксилазиридина. Аналогичный промежуточный продукт был получен и при восстановлении гидроксильных групп. Предполагается, что каждый промежуточный продукт – N-гидроксилазиридин переходит в сопряженный винил, сопровождаясь высвобождением нестабильных видов оксида азота и молекулы

воды. По мнению авторов работы карбонильные группы с помощью гидроксилamina не восстанавливаются.

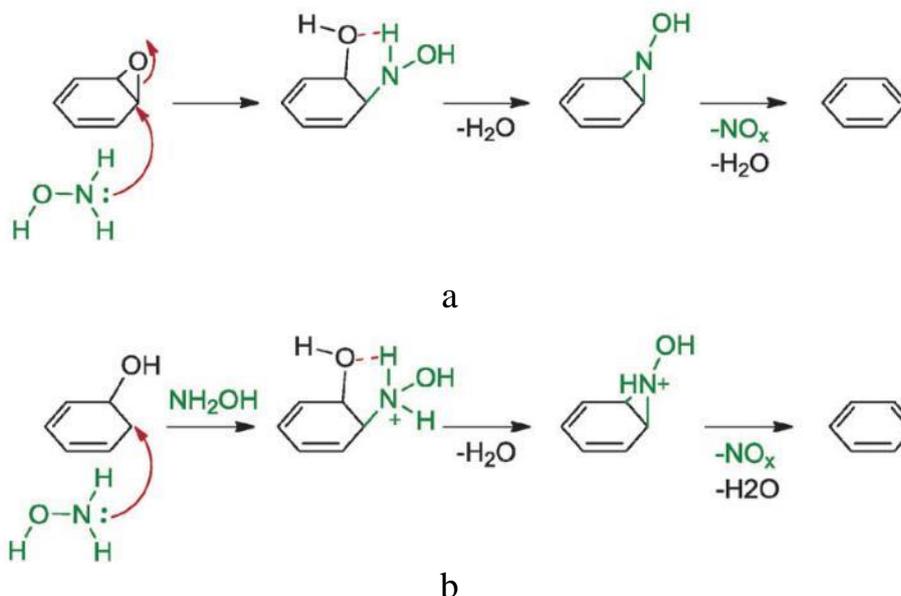


Рисунок 24 – Модель восстановления оксида графена гидроксидамином: а) для эпоксидных функциональных групп; б) для гидроксильных функциональных групп [194]

Пиррол – пятичленный гетероцикл с одним атомом азота, обладает слабыми кислотными свойствами. Использование пиррола в качестве восстановителя и стабилизатора было впервые продемонстрировано в работе [214], полученный ВОГ имел соотношение $C/O = 7,7$ и образовывал стабильные дисперсии в этаноле, изопропанолe, ДМФ, ДМСО, НМП, ТГФ и ацетоне. Авторами установлено, что такая стабильность обеспечивается адсорбированным продуктом окисления пиррола на поверхности графена. Что касается механизма восстановления, то он постулирован как приводимый в действие переносом электронов от пиррола к оксиду графена, в то время как сам пиррол окислялся с образованием олигомеров.

Бензиламин был применен в работе [215] в качестве восстановителя и одновременно стабилизатора для оксида графена. Оксид графена обработанный бензиламином в течение 1,5 ч образовывал ВОГ с соотношением $C/O = 4,7$, в то время как более длительное время реакции до 2 ч увеличило отношение C/O до 10,2. Кроме того, полученный ВОГ показал хорошую стабильность дисперсии в

водном растворе. Такая стабильность была связана с наличием полярных аминных групп адсорбированных на поверхности ВОГ. Процесс восстановления был отнесен к прямой окислительно-восстановительной реакции между NH_2 -группой бензиламина и оксидом графена.

П-Фенилендиамин проявляет свойства типичного ароматического амина, например, действует в водных растворах как основание и образует устойчивые соли. В работе [216] был представлен метод восстановления оксида графена с использованием п-фенилендиамина который действовал как восстановитель так и как стабилизатор, полученный ВОГ был положительно заряжен в результате адсорбции окисленных молекул п-фенилендиамина, которые содержали остатки N^+ , таким образом дисперсия на основе ВОГ имела высокую стабильность в этаноле, гликоле и N-метилпирролидоне (НМП) и краткосрочную стабильность в диметилформамиде (ДМФ). Механизм восстановления остался неизвестным.

Этилендиамин. Другой метод восстановления оксида графена с диаминовыми соединениями, в частности этилендиамином, был представлен в работе [217] хотя цель работы заключалась в функционализации оксида графена этилендиамином, вместо этого был получен восстановленный оксид графена легированный азотом, соотношение C/O в материале составило 7,87. Полученный ВОГ образует стабильную дисперсию в ДМФ, что скорее всего связано с наличием амидных групп на поверхностях ВОГ. Было высказано предположение, что восстановление вызвано присутствием диаминовой части, поскольку контрольный эксперимент с моноамином – п-бутиламином не привел к подобному результату. Предлагаемый механизма реакции представлен на Рисунке 25.

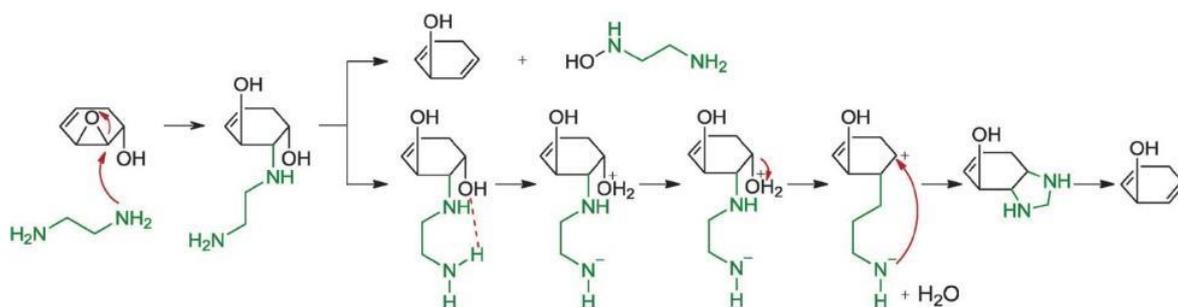


Рисунок 25 – Модель восстановления оксида графена этилендиамином [217]

В работе [218] оксид графена был восстановлен диметил кетоксимом, общим поглотителем кислорода. Обработка суспензии оксида графена диметил кетоксимом, позволяла получить ВОГ с соотношением C/O = 6,53. Полученный ВОГ проявлял отличную диспергируемость и стабильность в водном растворе (до 6 месяцев). Авторами высказано предположение, что активным восстановителем является гидроксилламин, образуемый наряду с ацетоном от гидролиза диметил кетоксима в щелочных условиях.

Гексаметилентетрамин – полициклический амин, был использован в работе [219], поскольку ранее авторами было установлено, что он восстанавливает водорастворимые соли металлов до наночастиц. Формальдегид и аммиак являются основными продуктами гидролиза гексаметилентетрамина, и формальдегид был предложен авторами как восстановитель оксида графена. Полученный ВОГ хорошо диспергировался в водном растворе в результате электростатической стабилизации отрицательно заряженных карбоксильных групп и положительно заряженных адсорбированных молекул гексаметилентетрамина.

В дополнение к азотсодержащим соединениям, описанным выше, [220] было установлено что Поли (диаллилдиметиламмоний хлорид) (PDDA) способен восстанавливать оксид графена. Изначально предполагалось его использование для диспергирования графена в водном растворе, что было ранее установлено на примере углеродных нанотрубок в которых адсорбированный PDDA приводил к электростатическому отталкиванию нанотрубок что предотвращало их агломерацию в водных растворах. Однако, когда оксид графена подвергался воздействию PDDA, наблюдалось изменение цвета от коричневого до черного, что таким образом, побудило исследовать PDDA как восстановитель и стабилизатор. Полученный ВОГ образует стабильные суспензии в воде, этаноле, гликоле и ДМФ. В работе [221] исследовалось восстановление оксида графена с помощью Поли (амидоамина) (PAMAM), был получен ВОГ с соотношением C/O = 8,10 и высокой стабильностью дисперсии в ДМФ и диметилсульфоксиде (ДМСО) в течение двух месяцев. Стабильность в водном растворе была недолгой, всего один

день. Авторы постулировали, что полиамидоамин содержащий N^+ -группы будет реагировать с атомом кислорода эпоксидных групп в оксиде графена, что приводит к вскрытию эпоксидных групп (Рисунок 26).

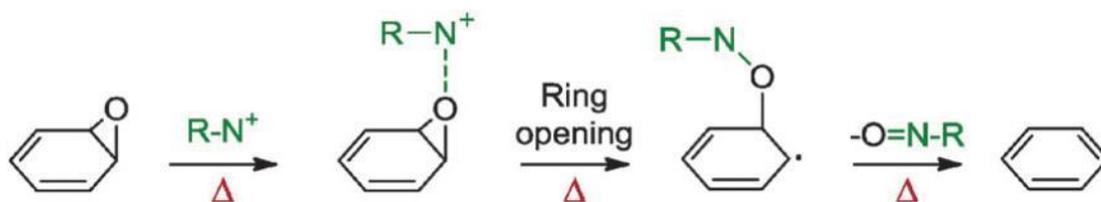


Рисунок 26 – Модель восстановления эпоксидных групп полиамидоамином [221]

Кислородсодержащие восстановители

Простые спирты, а именно MeOH, EtOH, iPrOH и BnOH, продемонстрировали возможность восстановления оксида графита, как это было продемонстрировано в работе [222], при этом BnOH имел самую высокую способность к восстановлению, например полученный материал имел электропроводность 8 См/см. Наличие бензальдегида и бензойной кислоты в восстановленном растворе оксида графита предполагало непосредственное участие BnOH в процессе восстановления. В другом исследовании [223] было проведено восстановление оксида графена гидрохиноном в водно-этанольной смеси.

Аскорбиновая кислота, также известная как витамин С, выполняет биологические функции восстановителя. Так в работе [224] L-аскорбиновая кислота использовалась в качестве восстановителя а L-триптофан выполнял функцию стабилизатора полученного ВОГ. Эффект стабилизации L-триптофана действовал выборочно с отрицательно заряженными остатками карбоновой кислоты что обеспечивало электростатическое отталкивание чешуек ВОГ. Предполагаемый механизм восстановления протекает через двухступенчатую S_N2 реакцию нуклеофильного замещения (Рисунок 27). Эпоксигруппы могут быть восстановлены кислородным анионом L-аскорбиновой кислоты (НОАО-) по

реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения. Восстановление гидроксильных групп происходит так же, как и в случае эпоксидных групп за счет вытеснения кислородными анионами L-аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота окисляется в дегидроаскорбиновую кислоту.

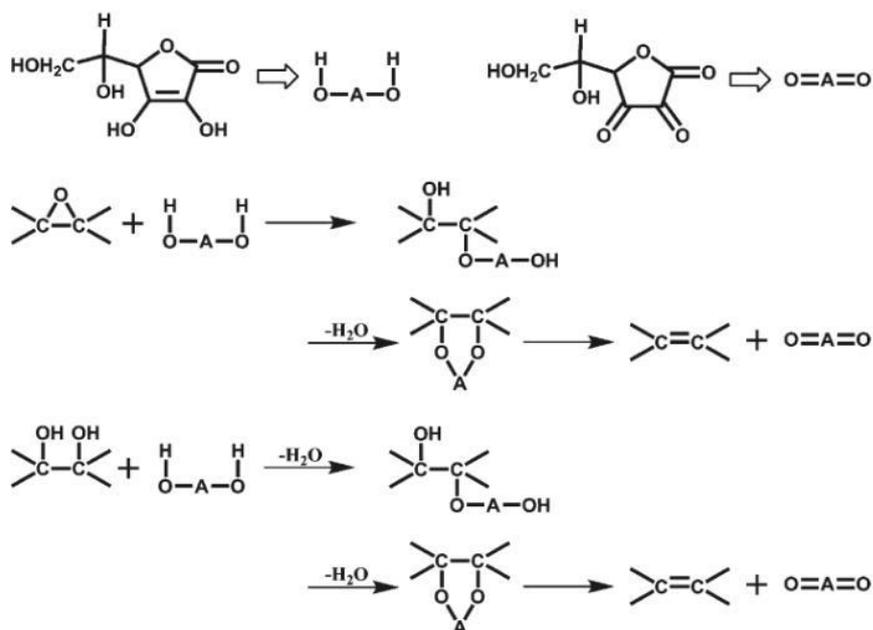


Рисунок 27 – Модель восстановления эпоксидных групп L-аскорбиновой кислотой [224]

В работе [225] сообщается о восстановлении оксида графена с использованием только L-аскорбиновой кислоты. Весь процесс занял 48 ч, более высокая концентрация L-аскорбиновой кислоты позволила сократить время реакции. Было установлено, что ВОГ хорошо диспергируется в водном растворе, что связано с присутствием щавелевой кислоты образующейся в результате распада дегидроаскорбиновой кислоты, способной образовывать водородную связь с кислородсодержащими функциональными группами. В сравнительном исследовании [226] было показано, что оксид графена восстановленный L-аскорбиновой кислотой в присутствии NH_3 хорошо диспергируется в органических растворителях, таких как ДМФ и НМП, соотношение C/O = 12,5.

Моносахариды, такие как глюкоза и фруктоза способны восстанавливать реактив Толленса или реактив Фелинга, за счет способности сахаридов образовывать структуры с открытой цепью, что обычно не наблюдается при использовании таких невосстанавливающих сахаров как сахароза. В работе [227] продемонстрировано использование глюкозы, фруктозы и сахарозы в водном растворе аммиака для восстановления оксида графена. Наличие аммиака имеет крайне важное значение, поскольку оно способствует увеличению скорости реакции и процесса дезоксигенирования. Полученный ВОГ демонстрировал отличную диспергируемость и стабильность в водных растворах в течение более чем одного месяца. Механизм процесса восстановления заключался в том, что глюкоза сначала окислялась до альдоновой кислоты оксидом графена в присутствии раствора аммиака, затем альдоновая кислота преобразовывалась в лактон. Смесь альдоновой кислоты и лактона, содержащая гидроксильные и карбоксильные группы, могли образовывать водородную связь с остаточным кислородом на поверхности ВОГ. Фруктоза также проявляла восстановительную способность по отношению к оксиду графена. Что касается сахарозы несмотря на то, что она не способна к восстановлению, она может легко распадаться на фруктозу и глюкозу при гидролизе в щелочной среде для восстановления оксида графена. Однако восстановительная способность сахарозы была ниже, чем у глюкозы и фруктозы. В другой работе [228] декстран (полисахарид) в водном растворе аммиака мог восстановить оксид графена в течение 3 часов вместо 3 суток при использовании только аммиака. Было постулировано, что механизм восстановления проходит по тому же пути что и с глюкозой.

В работе [229] рассматривалось применение галловой кислоты для восстановления оксида графена. В данной работе водная дисперсия оксида графена подвергалась обработке раствором галловой кислоты и аммиака в двух различных условиях. Первый набор условий был основан на перемешивании смеси при комнатной температуре на протяжении 24 ч, а второй набор условий был основан на перемешивании смеси при 95°C в течение 6 ч. Полученные материалы имели различные значения электропроводности, 9 Ом/□ при обработке в течении 24 часов

и 59 Ом/□ при условиях обработки в течение 6 часов. Оба материала легко диспергировались в воде (1,2 мг/мл), НМП (2 мг/мл), ДМСО (4 мг/мл), ДМФ (1,5 мг/мл) и метаноле (1,5 мг/мл) из-за наличия адсорбированной галловой кислоты. Механизм восстановления остался неизвестным.

Использование смеси металлов и кислот

Использование смеси металлов и кислот в восстановительных целях привлекло большое внимание исследователей, поскольку данный метод восстановления является достаточно быстрым и эффективным. Однако, общие механизмы восстановления остаются неясными. В настоящее время существует два предполагаемых механизма, согласно которым восстановление достигается за счет быстрого электронного переноса между металлом и оксидом графена или же за счет выделения водорода, являющегося активным восстановителем.

Самая ранняя работа [230] основывалась на первой концепции, где восстановление оксида графена происходило с помощью алюминиевой пудры (10 мкм) и смеси соляной кислоты в течение 30 мин. Полученный ВОГ имел отношение C/O 18,6 и электропроводность 21 См/см. Алюминиевый порошок был выбран, поскольку стандартный восстановительный потенциал алюминия был значительно более отрицательным, чем у борогидрида натрия и гидразина, которые составляли -1,68, -1,24 и -1,16 В соответственно. Несмотря на это, алюминий не смог восстановить оксид графена в отсутствие соляной кислоты. Таким образом, было установлено, что соляная кислота способствует растворению оксидной оболочки на поверхности алюминия. Контакт между электростатически притягиваемыми чешуйками оксида графена и алюминием мог также стимулировать процесс переноса электронов. Влияние водорода в качестве ключевого восстановителя было исключено на основании эксперимента, в котором не наблюдалось восстановления ОГ при барботажном перемешивании дисперсии оксида графена с водородом. В другой работе [90] в качестве восстановителя применялся порошок железа (10 мкм) в присутствии соляной кислоты. Образец ВОГ полученный через 6 ч, показал отношение C/O = 7,9 и электропроводность 23 См/см. Исследователи

так же наблюдали обертывание частиц железа чешуйками оксида графена, связанного из-за электростатического притяжения между Fe^{2+} и отрицательно заряженным оксидом графена, что способствует быстрому переносу электронов от Fe/Fe^{2+} к отрицательно заряженному оксиду графена. Аналогичным образом, восстановление оксида графена не наблюдалось в отсутствие соляной кислоты. В другом исследовании [231, 232] показано, что порошок цинка в соляной кислоте был способен восстановить оксид графена в течение 1 минуты при ультразвуковом диспергировании смеси с массовым соотношением цинка и оксида графена равным 2, полученный ВОГ имел соотношение $\text{C}/\text{O} = 33,5$ и электропроводность 150 $\text{См}/\text{см}$. Аналогичная работа [233], привела к получению ВОГ с электропроводностью 6,5 $\text{См}/\text{см}$ и отношением $\text{C}/\text{O} = 8,2$. В работе [234] удалось добиться восстановления оксида графена с цинковой стружкой в серной кислоте при обработке в течение 2 ч. Полученный ВОГ имел отношение $\text{C}/\text{O} = 21,2$ и электропроводность 34 $\text{См}/\text{см}$. Группа исследователей предложила ряд механизмов восстановления (Рисунок 28). Восстановление карбонильных и эпоксидных групп сопровождалось серией реакций в направлении образования гидроксильных групп, которые в итоге подверглись дегидратации с образованием олефинов. Процесс дегидратации, как полагают авторы катализируется присутствием ZnSO_4 .

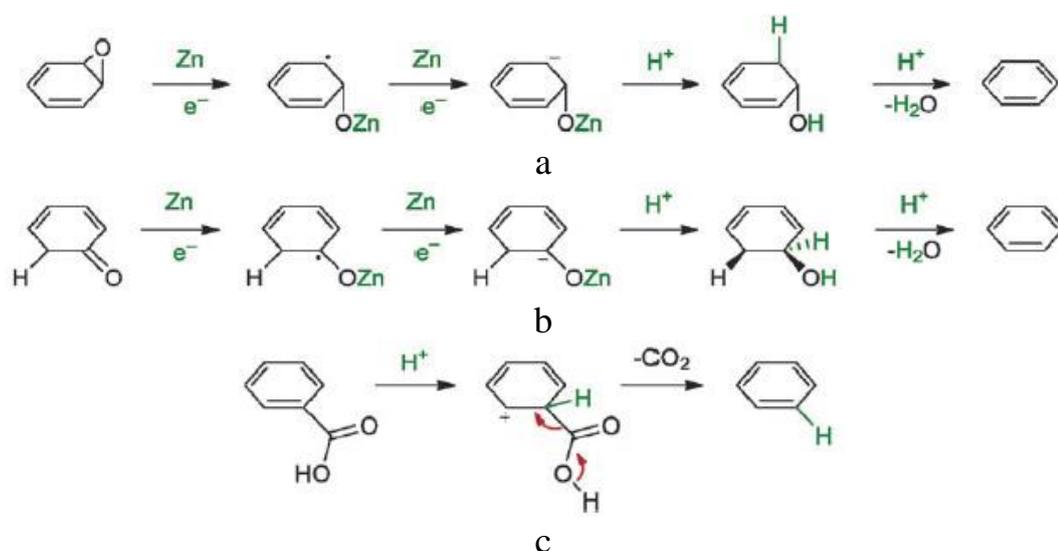


Рисунок 28 – Модель восстановления функциональных групп в оксиде графена с $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4$ в качестве восстановителя: а) для эпоксидных функциональных

групп; б) для карбонильных функциональных групп; с) для карбоксильных функциональных групп [234]

Второй механизм восстановления оксида графена металлом в кислой среде был представлен в работе [235], в которой алюминиевая фольга была введена в дисперсию оксида графена содержащую соляную кислоту. В ходе 20-минутной реакции был получен ВОГ с отношением С/О 21,1 и электропроводностью 125 См/см. Группа исследователей объяснила восстановление оксида графена образующимся водородом. Это утверждение было дополнительно подтверждено контрольным экспериментом, в котором наблюдалось, что пленка оксида графена, удерживаемая вдали от прямого контакта с металлическим цинком, подвергается восстановлению. После этого группа предложила несколько механизмов, которые могли бы привести к восстановлению оксида графена (Рисунок 29)

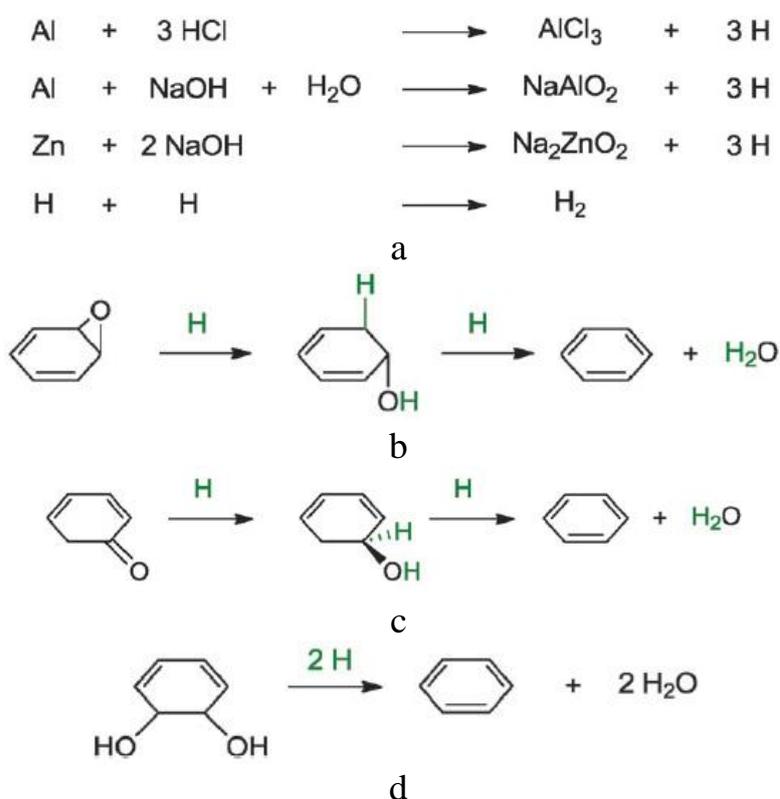
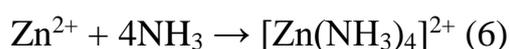
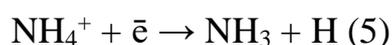
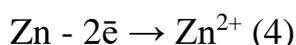


Рисунок 29 – Модель восстановления функциональных групп в оксиде графена водородом образующимся за счет реакции замещения: а) механизм образования водорода; б) для эпоксидных функциональных групп; с) для

карбонильных функциональных групп; d) для гидроксильных функциональных групп [235]

В работе [236] продемонстрирована способность цинкового порошка в присутствии раствора аммиака восстанавливать оксид графена в течение 10 минут. ВОГ полученный данным методом имел соотношение C/O = 8,09, а более длительный период восстановления до 1 часа увеличил это соотношение до 8,58. Механизм восстановления был постулирован как гальванический элемент, в которой цинк выступал в качестве анода, оксид графена в качестве катода а растворенный аммиак в качестве электролита. Частицы Zn окисляясь образуют свободные электроны (Реакция 4), что приводит к преобразованию NH_4^+ в NH_3 , образованию H (Реакция 5) и комплекса цинк-аммиак (Реакция 6). Восстановление оксида графена происходило при его взаимодействии с H (Реакция 7) что приводит к удалению гидроксильных и эпоксидных групп.



Авторы работы [237] исследовали восстановление оксида графена с помощью натрий-аммиачной (Na-NH₃) системы, для чего кусочки металлического натрия добавляли в дисперсию оксида графена в жидком растворе NH₃ и охлаждали в течение 30 мин для получения восстановленного оксида графена. Полученный ВОГ имел отношение C/O 16,61. Исследователи указали, что растворение металлического натрия в жидком аммиаке приводит к образованию ионизированных катионов натрия и сольватированных электронов (e_s^-) связанных с аммиаком. Сольватированные электроны, возможно способны расщеплять углерод-кислородную связь с образованием углеродного радикала или радикального аниона на поверхности оксида графена (Рисунок 30).

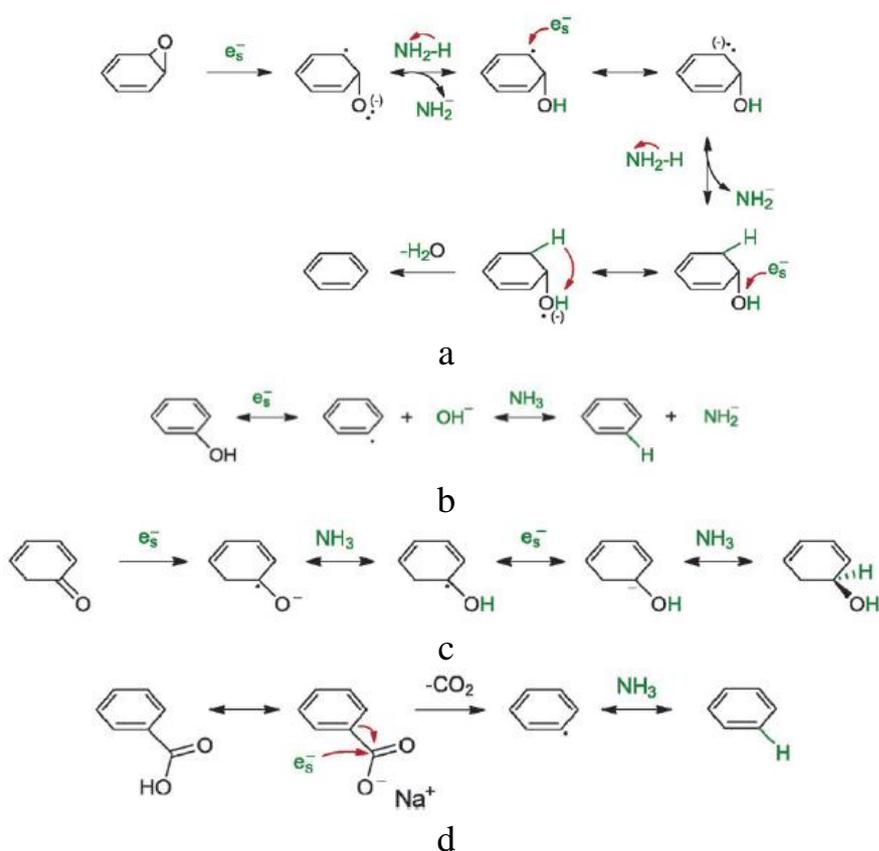


Рисунок 30 – Модель восстановления кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена сольватированным электроном: а) для эпоксидных функциональных групп; б) для гидроксильных функциональных групп; в) для карбонильных функциональных групп; д) для карбоксильных функциональных групп [237]

АМИНОКИСЛОТЫ

Первой аминокислотой, примененной в качестве восстановителя для оксида графена, был L-цистеин [238] известный своими антиоксидантными свойствами, тиольная группа L-цистеина подвержена окислению в сторону образования дисульфидного производного L-цистина. Восстановленный оксид графена полученный после 72 ч обработки оксида графена L-цистеином, показал электропроводность 0,00124 См/см. Низкая электропроводность была получена в результате неэффективного восстановления карбоксильных групп в оксиде

графена. Механизм восстановления был предложен как двухступенчатая S_N2 нуклеофильная реакция с эпоксидными и гидроксильными группами (Рисунок 31).

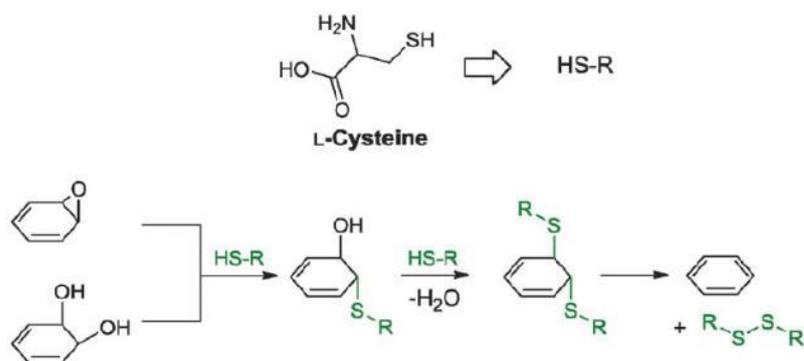


Рисунок 31 – Модель восстановления оксида графена L-цистеином [238]

Восстановление оксида графена глицином в течение 36 часов [239, 240] позволило получить ВОГ с соотношением C/O 11,2. Наблюдалось, что более высокое количество глицина предотвращает агломерацию чешуек восстановленного оксида графена. Механизм восстановления находится на стадии моделирования.

В работе [240] применили L-лизин в качестве восстановителя и карбоксиметилкрахмал в качестве стабилизатора, полученного в водном растворе ВОГ (C/O = 8,5), который продемонстрировал хорошую диспергируемость и стабильность в водном растворе.

L-глутатион является естественным антиоксидантом в клетках, способным восстанавливать многие активные формы кислорода. В работе [241] исследователи провели восстановление оксида графена L-глутатионом, полученный ВОГ показал хорошую стабильность дисперсии в водных и полярных апротонных растворителях, таких как ТГФ, ДМФ и ДМСО. Стабилизация и предотвращение агломерации были достигнуты благодаря образованию водородной связи между продуктами окисления L-глутатиона и остаточными кислородсодержащими функциональными группами на поверхности ВОГ. Исходя из предложенного механизма, протон высвобождаясь из L-глутатиона инициирует межмолекулярные

реакции с образованием дисульфида глутатиона (Рисунок 32). Высвобожденные протоны затем связываются с кислородными группами, присутствующими на поверхности оксида графена, с последующим образованием молекул воды.

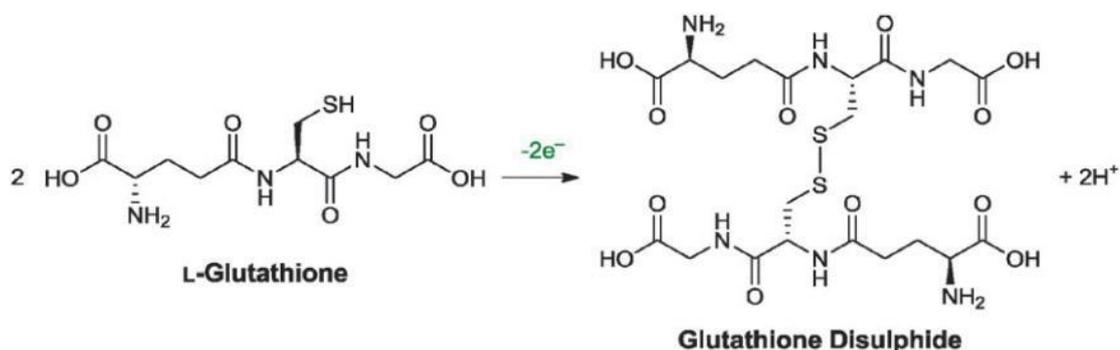


Рисунок 32 – Модель образования дисульфида глутатиона [241]

Растительные экстракты

Помимо использования химических восстановителей, в последние годы большое внимание уделяется использованию биологических материалов в качестве восстановителей для оксида графена. Такие природные восстановители являются более экологически чистыми по сравнению с обычными химическими веществами.

В работе [242] продемонстрировано восстановление оксида графена зеленым чаем, так как многочисленные пирогаллольные и катехоловые фрагменты полифенольных соединений, обнаруженные в чае, оказывали превосходные антиоксидантные свойства и реакционную способность по отношению к кислороду. Эти фенольные группы часто переходили в соответствующие хиноновые формы при окислении. Ранее восстановительные возможности полифенолов наблюдались в синтезе и стабилизации микрочастиц Au, Ag, Pd и Fe. Восстановленный оксид графена, полученный из экстракта зеленого чая, показал проводимость 0,53 См/м и хорошую диспергируемость и стабильность в этаноле, метаноле, ацетоне, ДМФ, НМП, ДМА и ДМСО.

В работе [243] фитохимические вещества, полученные из листьев колоказии (лат. *Colocasia esculenta*), мезуа железной (лат. *Mesua ferrea*) и апельсина (лат. *Citrus sinensis*), были использованы для восстановления оксида графена.

Распространенными фитохимическими веществами, содержащимися в этих листьях и кожуре, являются пектины, флавоноиды, аскорбиновая кислота, апигенин, лютеолин, которые при окислении превращаются в соответствующие хиноны. Восстановленный оксид графена, полученный восстановлением экстрактами *C. esculenta*, *M. ferrea*, и *C. sinensis* имел соотношение C/O 7,11, 6,09 и 5,97, электропроводность составила 77, 46 и 26 См/см, соответственно. Механизмы восстановления, предложенные авторами работы, были аналогичны механизмам действия L-аскорбиновой кислоты, о которых говорилось выше. В работе [244] в качестве восстановителя был применен экстракт розы, поскольку он содержит природные антиоксиданты, такие как флавоногликозиды. Полученный ВОГ хорошо диспергировался в водном растворе и был стабилен более одного месяца.

Микроорганизмы

Shewanella, группа анаэробных бактерий, широко встречающихся в окружающей среде, обладают способностью использовать неорганические или органические соединения в своем дыхательном пути в качестве терминальных акцепторов электронов. В работе [245] использовались бактерии пяти штаммов *Shewanella* в анаэробной среде для восстановления оксида графена. В другой работе [246] продемонстрирована способность *Shewanella* к восстановлению оксида графена в аэробных условиях, что противоречило представлениям о том, что кислород должен быть более энергетически благоприятным акцептором электронов, чем оксид графена. Кроме того, использование бактерий *Escherichia coli* (*E. coli*) в анаэробных условиях для восстановления оксида графена было продемонстрировано в работе [247], постулировано что в механизме восстановления оксида графена участвуют метаболически генерируемые электроны и водород из процесса гликолиза. Было установлено, что оксид графена обеспечивает биосовместимые участки для адсорбции и распространения *E. coli*, в то время как полученный ВОГ ингибирует их дальнейшее распространение.

1.6 Применение оксида графена

Оксиду графена свойственны такие уникальные химические свойства как гидрофильность, высокая химическая активность и возможность направленного изменения стехиометрического состава, а именно содержания кислородсодержащих функциональных групп во время синтеза или последующего восстановления, что позволяет варьировать его свойствами и в целом рассматривать его как самостоятельный наноматериал обладающий широкой областью применения.

Переходя к вопросу использования свойств оксида графена на основе литературных данных можно выделить следующие направления: прозрачные электропроводные покрытия; химические сенсоры; топливные элементы; литий-ионные аккумуляторы; суперконденсаторы.

Прозрачные защитные и электропроводные покрытия являются одними из первых вариантов использования оксида графена [248-255]. Пленки с толщиной в несколько атомных слоев могут быть легко нанесены на любую гидрофильную поверхность простым методом аэрозольного распыления или методом центрифугирования [256] с последующим испарением воды и восстановлением оксида графена приводящем к увеличению электропроводности полученного покрытия. В случае использования электропроводящей подложки гладкость и плотность образующейся пленки оксида графена может быть улучшена с помощью электрофореза [257]. Если поверхность субстрата является гидрофобной, возможно использовать дисперсию в подходящем органическом растворителе. Адгезия пленки к подложке за счет сил Ван-дер-Ваальса после восстановления в большинстве случаев является достаточно высокой. Например, пленки, полученные по методу Блуджет-Ленгмюра, состоящие из наложенных друг на друга чешуек восстановленного оксида графена, демонстрируют поверхностное электрическое сопротивление $8 \text{ кОм}/\square$ при прозрачности 83% (на длине волны 1000 нм) [258], для сравнения неупорядоченные пленки из случайно уложенных многослойных графеновых пластинок, изготовленных путем прямого воздействия ультразвуком на графит в органических растворителях с последующей вакуумной

фильтрацией показали сопротивление пленки 3 кОм/□ при коэффициенте пропускания 75% (на длине волны 550 нм) [259]. Пленки, осажденные методом spin coating из химически восстановленных чешуек оксида графена продемонстрировали сопротивление 11,3 кОм/□, при коэффициенте пропускания 87% (на длине волны 550 нм) [260]. Таким образом, использование ОГ позволяет создавать прозрачные покрытия неограниченной площади, а последующее его восстановление приводящее к появлению электропроводности образованного покрытия открывает путь к применению в дисплеях, солнечных батареях и люминесцентных источниках света [261-273]. Например, графеновые прозрачные электропроводные покрытия использовались в качестве электродов для солнечных элементов [274-278], жидкокристаллических устройств [279-285] и органических светодиодов [286-293]. Кроме того, технология создания таких покрытий более доступна в сравнении с традиционным прозрачным проводником ИТО и может успешно заменить его в большинстве приложений.

Частично восстановленный оксид графена демонстрирует высокую способность к обнаружению молекул газов, так в работах [294-305] продемонстрированы газовые датчики, использующие гидрофильный оксид графена и гидрофобный восстановленный оксид графена для обнаружения летучих органических веществ. Сообщается, что чувствительность ОГ выше, чем для ВОГ. Это связано с большой площадью поверхности и наличием различных функциональных групп в ОГ способных избирательно сорбировать определяемые молекулы газов. В работах [306-312] представлена адсорбционная способность оксида графена по отношению к ионам меди (II) из водных растворов. В работах [313-325] представлены результаты, указывающие на высокую чувствительность и селективность восстановленного оксида графена к обнаружению аммиака, этанола и метанола. В работе [326] представлены наноструктурные газочувствительные материалы на основе восстановленного оксида графена полученные методом электрофореза для определения водорода. В работе [326] был представлен сенсор влажности, где в качестве чувствительного элемента применялся оксид графена восстановленный лазерным излучением. Авторами [327] изучалась возможность

иммобилизации коротких ДНК-олигонуклеотидов (аптамеров) на поверхность частично восстановленного лазерным излучением оксида графена с целью формирования биочувствительного сенсорного слоя к тромбину (таргетный белок) и альбумину (белок сравнения). Таким образом из приведенной информации видно, что имеющиеся в оксиде графена функциональные группы способны к ковалентным и к нековалентным взаимодействиям с различными молекулами и ионами, что может использоваться для создания различных типов сенсоров, но поскольку оксид графена является диэлектриком требуется его восстановление для возможности контроля изменения электрического сопротивления или электрохимического потенциала восстановленного оксида графена при взаимодействии с определяемым элементом.

Как уже говорилось выше, одним из преимуществ оксида графена является потенциальная возможность его модификации, т.е. имеющиеся на поверхности различные кислородсодержащие функциональные группы могут являться основой для формирования наночастиц металлов способных к протеканию окислительно-восстановительных реакций, что открывает направление применения оксида графена в химических источниках тока. Так в работах [328-335] на поверхности чешуек оксида графена были получены наночастицы платины при химическом восстановлении, в результате которого восстанавливался и сам оксид графена, а полученный таким образом каталитический материал продемонстрировал стабильные характеристики при электро-окислении метанола. Авторами [336] исследован восстановленный оксид графена с удельной поверхностью $600 \text{ м}^2/\text{г}$ в составе электрокаталитической композиции мембранно-электродных блоков топливного элемента, представлено увеличение его удельной мощности более чем на 30% при 5% содержании ВОГ в электрокаталитической композиции. Авторы связывают увеличение удельной мощности за счет увеличения гидрофобности материала и как результат уменьшение затопления каталитического слоя растворителем, поскольку известно, что важным условием работы топливного элемента являются газодиффузионные ограничения активного слоя. Кроме того, имеются примеры использования функционализированного оксида графена в

качестве протонпроводящей мембраны топливных элементов [337-345]. Оригинальным подходом использования уникальных свойств оксида графена являлся химический источник тока Cu/ОГ с проточной системой – своеобразный гибрид первичного источника тока по принципу действия и топливного элемента по устройству, где в качестве анода использовалась 3D медная пена а в качестве катода выступала циркулирующая дисперсия оксида графена и позолоченный токовод [346]. Такая конструкция позволяла ОГ католиту протекая сквозь поры медного электрода, увеличивать их площадь контакта и скорость реакции для достижения более высокой удельной емкости. Опытный образец такой батареи мог обеспечить выходное напряжение 0,22 В и удельную емкость 19,4 мАч/см². Авторами предполагается токообразующая реакция следующего вида:



Немаловажными являются свойства оксида графена и во вторичных химических источниках тока. Анализ литературных данных показал наличие достаточного количества работ по модификации катодных материалов оксидом графена [347-349], наиболее широко представлены работы по LiFePO₄ [350-356]. Оригинальную методику синтеза композиционного материала состава LiFePO₄/G предложили авторы работы [357], суть которой заключалась в смешении водного раствора FeCl₃×6H₂O с дисперсией оксида графена, где происходило электростатическое взаимодействие катионов Fe⁺³ и отрицательно заряженных чешуек оксида графена. Далее в полученный раствор вводились фосфат аммония и пиррол, в результате которого происходило образование FePO₄ и инициирование ионами Fe⁺³ полимеризации пиррола на поверхности чешуек оксида графена, продуктом данной стадии синтеза являлись покрытые электропроводящим полимером – полипирролом наночастицы FePO₄ на поверхности чешуек оксида графена. Полученный порошкообразный материал вводился в спиртовой раствор ацетата лития, после чего производилась термическая обработка промежуточного продукта в среде аргона с целью образования LiFePO₄ и восстановления оксида графена. Разрядная емкость полученного материала составила 168 мАч/г при токе разряда C/20, причем авторами была продемонстрирована воспроизводимая

емкость даже после разряда при токе 60С. Большое количество работ посвящено модификации высоковольтных катодных материалов [358-369]. Например, в работе [370] авторы получили высоковольтный катодный материал состава $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ покрытый слоем оксида графена по следующей схеме, смесь ацетатов $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ в соотношении $\text{Ni}:\text{Mn}=1:3$ нагревалась до 500°C со скоростью нагрева 3 град/мин и выдержкой по достижении заданной температуры в течении 5 часов. После охлаждения, в смесь добавлялся $\text{LiAc} \times 2\text{H}_2\text{O}$ в соотношении $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=2,1:1:3$, далее полученную смесь отжигали при температуре 900°C на протяжении 10 часов. В данной работе авторы продемонстрировали успешные результаты, верхний порог рабочего напряжения аккумулятора составил 4,7В, причем 20% емкости он потерял только к 500 циклу заряда/разряда при нагрузке $C/2$.

Из всего объема публикаций касающихся возможности применения оксида графена в литий-ионных аккумуляторах большую часть занимают работы посвященные исследованиям свойств и характеристик данного материала в анодах, причем разработки ведутся в направлениях как индивидуального применения оксида графена, так и в виде композиционных материалов на его основе [371-379]. Авторы данной публикации [33] предложили к созданию литий-ионный аккумулятор, в котором и катод и анод изготовлены из восстановленного с разной степенью оксида графена. Основным отличием в применяемых материалах являлось количество кислородсодержащих функциональных групп на поверхности восстановленного оксида графена, для катода использовался графен содержащий 24,5% кислорода, для анода использовался графен содержащий 5,8% кислорода. Различное содержание кислородных групп авторы получали путем изменения условий термообработки графена, а именно температуры и атмосферы. Кроме различного содержания кислорода, исследователи так же установили отличия в площади поверхности а соответственно и в пористости углеродных электродов, где графен с большим содержанием кислорода имел площадь поверхности $278 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,921 \text{ м}^3/\text{г}$), а с меньшим содержанием кислорода имел площадь поверхности $234 \text{ м}^2/\text{г}$ ($0,837 \text{ м}^3/\text{г}$). Разрядная емкость графена в качестве анода составила 170 мАч/г ,

анода 430 мАч/г, потеря емкости после 400 циклов заряда/разряда не превысила 1 %. В публикации [380] исследовался композиционный материал олово/ВОГ полученный смешением оксида графена и этилгексаноата олова в этаноле с автоклавной обработкой полученного раствора при температуре 160°C на протяжении 10 часов, в результате которой происходило восстановление оксида графена с образованием на поверхности ОГ наночастиц олова. Разрядная емкость полученного анодного материала достигла 811 мАч/г на протяжении 500 циклов заряда/разряда. В работе [381] производилось ультразвуковое диспергирование раствора наночастиц кремния и оксида графена, полученную дисперсию отфильтровывали, а полученный осадок обрабатывали при высокой температуре. Разрядная емкость полученного материала составила 1500 мАч/г при нагрузочном токе в 1С, на протяжении 200 циклов заряда/разряда. В работе [382] был исследован композиционный материал MnO/ВОГ полученный растворным методом, состоящим в смешении ацетата марганца с оксидом графена в водном растворе с последующим введением гидразин гидрата и перемешиванием полученного раствора в течении 24 часов, далее раствор отфильтровывался а продукт реакции обрабатывался при 500°C. Результатом синтеза являлись наночастицы MnO (II) на поверхности чешуек графена. Данный материал продемонстрировал стабильную циклируемость с сохранением емкости на уровне 700 мАч/г при токе разряда 3С.

Большое количество публикаций также имеется в области применения оксида графена для создания электродов суперконденсаторов, поскольку различные технологические приемы позволяют получать на основе оксида графена материалы с высокоразвитой поверхностью, значения которой являются определяющими емкостные характеристики устройств данного типа. В большинстве работ исследователи разрабатывают электродные материалы на основе восстановленного оксида графена и электропроводящих полимеров. Так в работах [383-390] получены объемные электродные материалы на основе восстановленного оксида графена и полианилина с емкостью более 200 Ф/г при токах заряда разряда 1А/г и циклическом ресурсе более 1000 циклов. В работе [391] получен электродный материал ВОГ/полипиррол с емкостью 150 Ф/г путем

полимеризации пиррола в водном растворе оксида графена и последующим химическим восстановлением оксида графена этиленгликолем, не взаимодействующим с образованным ранее полипирролом. В некоторых работах [392] в качестве электродных материалов используется восстановленный оксид графена в форме пленок, например в работе [393] получен электрод суперконденсатора со светопропусканием 70% (на длине волны 550 нм) и емкостью 135 Ф/г.

1.7 Выводы

Оксид графена обладает такими преимуществами как гидрофильность, позволяющая получать устойчивые дисперсии на его основе в различных растворителях и используя разнообразные технологические приемы создавать материалы на основе оксида графена с различной структурой и формой, высокая химическая активность за счет содержащихся на поверхности чешуек оксида графена кислородсодержащих функциональных групп способных вступать как в обратимые, так и в необратимые химические реакции с различными ионами и молекулами, возможность получения оксида графена с заданным составом путем варьирования условий синтеза. Однако в связи с наличием в оксиде графена высокого электрического сопротивления данный материал используется как полупродукт на пути образования восстановленного оксида графена имеющего высокий потенциал применения в создании прозрачных электропроводящих покрытий, чувствительных элементов химических сенсоров, каталитических материалов топливных элементов, катодных и анодных материалов литий-ионных аккумуляторов, электродов суперконденсаторов. Таким образом, актуальной является задача разработки и исследования физико-химических свойств функциональных наноматериалов на основе оксида графена и установления возможности их практического применения.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика получения дисперсии оксида графена

Водная дисперсия ОГ была получена по модифицированному методу Хаммерса. Для первой стадии (интеркаляции графита), в стеклянный химический стакан, снабженный магнитной мешалкой, вливалась концентрированная серная кислота (10 мл), после чего добавлялись персульфат аммония (0,9 г) и пентаоксид фосфора (0,9 г). Для полного растворения реагентов полученную реакционную смесь нагревали до 80-85°C. Далее в стакан присыпался порошок природного графита (99,9% С, фракция 200-300мкм) (1 г), после чего полученную смесь при перемешивании выдерживали при температуре 80°C в течение 5 часов. Затем в охлажденную до комнатной температуры смесь медленно приливалась дистиллированная вода (250 мл) с выдержкой полученной смеси в течение 7 часов, после чего полученный осадок промывался на стеклянном пористом фильтре до pH=7 с последующей сушкой. Для второй стадии (окисления графита) высушенный порошок (1 г) полученный на первой стадии, переносился в стакан с концентрированной серной кислотой (40 мл) охлаждаемый на ледяной бане, в который медленно (2 ч) при постоянном перемешивании присыпался перманганат калия (5 г), через 30 минут после введения перманганат калия медленно приливалась дистиллированная вода (300 мл), производился постоянный контроль температуры смеси которая не должна была превышать 40°C. Данная стадия синтеза проводилась с повышенной осторожностью, поскольку как уже было указано выше при температуре выше 55°C или ударе образующийся Mn_2O_7 может привести к взрыву. Через 30 минут после добавления воды, покапельно вводилась 30% перекись водорода (10 мл). Наблюдалось выделение пузырьков и изменение цвета суспензии на желто-коричневый. Полученный твердый осадок промывался деионизованной воды с последующей сушкой. Для третьей стадии (диспергирования оксида графита) полученный на второй стадии порошок помещали в цилиндрический стакан в который приливалась дистиллированная вода или этиловый спирт, после чего производилась ультразвуковая обработка

(частота 20,4 кГц, удельная мощность 0,1-1 Вт/см³) в течение 15 мин. Полученную дисперсию центрифугировали на протяжении 10 минут при 2000 об/мин для удаления крупных частиц.

2.2 Методика получения высококонцентрированной дисперсии оксида графена

Высококонцентрированные водные дисперсии (гидрогели) оксида графена были получены центрифугированием дисперсии оксида графена с использованием ультрацентрифуги Hermle (Германия). Полученные порции гелей ОГ перемешивались вместе на магнитной мешалке при скорости от 500 до 900 об/мин, после чего полученный гидрогель помещался в пластиковый шприц поршнем которого вытеснялся весь воздух, для исключения высыхания гидрогеля. С целью контроля воспроизводимости получаемого гидрогеля в нем определялось процентное содержание оксида графена. Поскольку содержание ОГ в гидрогеле низкое, оказалось достаточно сложным установить его точное значение, т.к. изменение влажности окружающего воздуха оказывало достаточное влияние на точность определения, кроме того содержащаяся в гидрогеле вода испаряясь приводила к увеличению содержания ОГ в связи с чем и использовались герметичные емкости (шприцы) для хранения и извлечения гидрогеля без контакта с окружающей атмосферой.

Для точного определения концентрации оксида графена в гидрогеле была предложена следующая методика. Для одного измерения использовалось не менее 10 пластиковых герметично закрывающихся эпиндорфов которые нумеровались после чего производилось их взвешивание на аналитических весах, полученные массы заносились в таблицу в раздел Э1 (Таблица 1). Далее, через шприц в каждый эпиндорф вносилось одинаковое по объему количество гидрогеля ОГ, после чего эпиндорф сразу же закрывался. Стоит отметить, что в данном измерении определяющей являлась точность измеряемой массы вносимого гидрогеля, в связи с чем объем мог варьироваться от 0,5 до 1 мл. Следующим этапом являлось взвешивание закрытого эпиндорфа с гидрогелем ОГ и внесение значений массы в

таблицу в раздел Э2. После взвешивания закрытые эпиндорфы помещались в морозильную камеру с температурой -80°C , и через 1,5-2 часа эпиндорфы переносились в вакуумный сушильный шкаф, где уже открывались крышки эпиндорфов для свободного испарения воды из закристаллизовавшегося гидрогеля. Здесь необходимо указать, что целесообразность заморозки гидрогеля связана с тем, что при вакуумной или тепловой сушке жидкого гидрогеля возможно его закипание или выплескивание из эпиндорфа, что влечет за собой потерю массы определяемого материала и соответственно искажение измерения. По завершении вакуумной сушки (3 ч.) эпиндорфы вновь закрывались с целью предотвращения сорбции влаги из окружающего воздуха, после чего производилось их взвешивание и запись полученных значений массы в раздел таблицы Э3. Далее, по разнице масс Э1 и Э2 вычислялся вес образца гидрогеля и полученные значения записывались в раздел таблицы Э4. По разнице масс Э3 и Э1 вычислялся вес сухого ОГ, который записывался в таблице в разделе Э5. Отношение Э5 к Э4 умноженное на 100% являлось процентным массовым содержанием ОГ в гидрогеле.

Таблица 1 – Определение концентрации ОГ в гидрогеле

№ эпиндорфа	Э1 (масса эпиндорфа), г	Э2 (масса эпиндорфа с гидрогелем), г	Э2 (масса эпиндорфа с гидрогелем после сушки), г	Э4 (масса гидрогеля), г	Э5 (масса сухого ОГ), г	% ОГ, масс.

2.3 Метод кислотно-основного титрования по Бозму

Для определения лактонных, карбоксильных, фенольных групп в образцах ОУМ используется метод Бозма, основанный на том, что группы разного типа имеют различную кислотность и могут быть нейтрализованы основаниями разной силы. Так, обработка ОУМ раствором гидроксида натрия раскрываются лактонные циклы (с образованием гидроксильных и карбоксильных групп), которые

нейтрализуются вместе со свободными реакционноспособными карбоксильными и гидроксильными группами. При обработке раствором карбоната натрия определяются суммарно карбоксильные и гидролизуемые лактонные группы.

Определение количества функциональных групп производили по следующей методике [394], в три конические колбы емкостью 50 мл помещали навеску исследуемого материала массой от 0,0025 до 0,25 г. К навеске приливали 30 мл 0,01 М раствора: гидроксида натрия для определения суммы (N_1) гидроксильных, карбоксильных и лактонных групп; карбоната натрия для установления суммы (N_2) карбоксильных и лактонных групп. Затем смесь перемешивали и фильтровали. Из полученных растворов отбирали три пробы фильтрата объемом 10 мл, переносили в коническую колбу емкостью 50 мл и производили титрование 0,01 М раствором HCl, в качестве индикатора применялся фенолфталеин. Далее устанавливали количество HCl (V_2), пошедшей на титрование анализируемой пробы, как среднее из трех испытаний. Также выполняли титрование трех контрольных проб 0,01 М растворов гидроксида натрия и карбоната натрия 0,01 М раствором HCl и определяли количество HCl (V_1), пошедшей на титрование контрольной пробы. Содержание N_i ($i = 1, 2$) групп рассчитывали по формуле:

$$N_i = ((V_1 - V_2) \times 0,01 \times 30) / (m \times 10) \text{ (ммоль/г)}$$

где, V_1 – количество 0,01 М раствора HCl, пошедшей на титрование контрольной пробы, мл

V_2 – количество 0,01 М раствора HCl, пошедшей на титрование анализируемой пробы (фильтрата), мл

30 – объем 0,01 М раствора, взятого для обработки исследуемого материала, мл

10 – объем фильтрата, взятый для титрования, мл

m – навеска исследуемого образца, г

Содержание гидроксильных групп рассчитывали по разности N_1 и N_2 .

2.4 Определение пористости аэрогелей

Пористость аэрогелей оксида графена определялась экспериментально-расчетным методом с использованием объемных и весовых характеристик анализируемых образцов, по формуле: $P = (1 - \rho_0/\rho) \cdot 100$, где ρ_0 – плотность образца; ρ – плотность оксида графена (1,6).

2.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)

Исследование структуры связей проводилось методом комбинационного рассеяния (КР) света с помощью спектрометра Renishaw In Via (Великобритания), с длиной волны лазерного возбуждения 514 нм. Калибровка спектрометра проводилась на стандартном образце монокристаллического кремния с основной колебательной модой при $520,5 \text{ см}^{-1}$. Форма полос D, G и D' описана функцией Гаусса.

2.6 Оптическая микроскопия (ОМ)

Объемную структуру графеновых сфер исследовали при помощи оптико-цифрового микроскопа Keyence VHX-5000 (Япония).

2.7 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Исследование морфологии поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 40 Carl Zeiss (Германия). Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных и обратно рассеянных электронах составляло 1-10 кВ.

2.8 Методика измерения электропроводности тонкопленочных образцов

Удельное поверхностное сопротивление (R_s) тонкопленочных образцов измерялось при помощи потенциостата-гальваностата P-30J Elins (Россия) четырёхзондовым методом в ячейке с точечными контактами, покрытыми платиной. Расстояние между контактами 1,6 мм.

2.9 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре UltimaIV (Rigaku). Анод рентгеновской трубки $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ (длина волны рентгеновского излучения $\lambda_{\text{Cu}} = 0,154056 \text{ нм}$). Использовалась схема съемки параллельным пучком.

Параллельный пучок формируется зеркалом (CBO – crossbeamoptics). На дифрагированном излучении применялся графитовый монохроматор, для улучшения соотношения полезного сигнала рентгеновский пик/шум, что позволяет выявить на рентгенограмме слабые пики и уменьшить влияние фона. Режим на трубке 40 kV, 40 mA; формирующие щели: на первичном пучке щель DivSlit (DS) – 0,5 мм; DivH.L.Slit – 5,0 мм; на дифрагированном пучке – SctSlit (SS) и RecSlit (RS) – 1,0 мм. Съемка проводилась стандартным симметричным методом $2\theta/\omega$ в геометрии Брэгга-Брентано и методом 2θ -сканирования (скользящий пучок) при угле падения $\omega=2^\circ$. При расшифровке дифрактограмм использовалась база данных International Centre for Diffraction Data.

2.10 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) (Великобритания) с использованием монохроматического Al K α излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения – с шагом 0,1 эВ. Размер анализируемой области составлял около 300x700 мкм². Образцы закреплялись на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты и исследовались при комнатной температуре и остаточном давлении в камере спектрометра не превышающем 10⁻⁸ Па. Проведенная предварительно, калибровка шкалы энергии спектрометра отвечала следующим значениям пиков стандартных образцов (очищенных ионным распылением поверхностей металлов): Au 4f_{7/2} – 83,96 эВ, Cu 2p_{3/2} – 932,62 эВ, Ag 3d_{5/2} – 368,21 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съемка спектров проводилась с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров образцов чистого ОГ осуществляли по состоянию C-C, H, выделенному в спектре C1s, которому была приписана энергия 285,0 эВ. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводилось по методу Ширли. Расчет концентраций элементов проводился с учетом функции пропускания спектрометра и коэффициентов

элементной чувствительности, входящих в программное обеспечение спектрометра.

2.11 CHNS-анализ

CHNS-анализ производился на автоматическом анализаторе vario Micro cube (Германия). Величина навески образца 0,8-1 мг. Температура сжигания образца 950°C. Расчет содержания C, H, N, S производится автоматически программным обеспечением прибора. В программе учитываются предварительно установленные по стандартным образцам калибровочные коэффициенты, результаты холостого опыта и величина навески.

2.12 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX)

Элементный микроанализ поверхностей исследуемых образцов проводили на имеющим соответствующую приставку растровом микроскопе JEOL JSM-7600F (Япония) с ускоряющим напряжением 15 кВ и с разрешением до 1 нм.

2.13 Термогравиметрический анализ (ТГА)

Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе TGA/DSC фирмы SDT Q600 (США), позволяющем одновременно проводить два метода анализа – термогравиметрический и дифференциально-сканирующий и получать две температурно-временные зависимости изменения массы образца и теплового потока. Термогравиметрический анализ проводили в потоке воздуха (250 мл/мин).

2.14 Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота (метод BET)

Значение удельной площади поверхности было получено при помощи классической модели при обработке данных адсорбции газа образцом на автоматизированном приборе ASAP 2000 (США).

2.15 Профилометрия

Толщина исследуемых покрытий была определена при помощи стилусного профилометра DektakXT Advanced System (DXT-A) (Германия), при измерениях использовался стилус с радиусом закругления 50 нм.

Также толщина исследуемых покрытий определялась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NANOSCOPE III (США).

2.16 Электрохимические методы исследования

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) основаны на изучении зависимости электрических параметров химической системы от концентрации, природы и структуры ее компонентов. Для оценки скорости электродных процессов и выяснения их механизма проводились потенциостатические и гальваностатические измерения, по результатам которых были получены зависимости плотности тока от потенциала. Измерения проводились в трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод, вспомогательный и электрод сравнения. На рабочем электроде протекает исследуемая реакция. Вспомогательный электрод или располагается в том же отделении ячейки, что и рабочий электрод, или выносится в специальное отделение, чтобы образующиеся на нем продукты не мешали процессу на рабочем электроде. Отделение вспомогательного электрода связано с отделением рабочего электрода через пористую перегородку или другое устройство, обеспечивающее прохождение ионного тока, но препятствующее конвекционному переносу продуктов, образующихся на вспомогательном электроде. Вольтамперограммы регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата Р-30J компании «Элинс» (Россия). Измерения производились при температуре 25°C.

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые макетных образцов химических источников тока регистрировали с помощью автоматизированного измерительно-вычислительного комплекса компании «АК БУСТЕР» (Россия) по трехэлектродной схеме в сборно-разборных тефлоновых ячейках, и на автоматизированном измерительно-вычислительном комплексе компании «Neware» (Китай) по двухэлектродной схеме.

2.17 Методика получения катодного материала ЛИА

Применяемый в работе катодный материала состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ был получен твердофазным методом синтеза заключающемся в смешении гидроксида лития и карбонатов никеля, марганца, кобальта в мольном соотношении (3:1:1:1) в планетарной шаровой мельнице в течение 2 ч при скорости 100 об/мин. Полученный порошкообразный материал подвергался термической обработке в муфельной печи при температуре 900°C в течение 16 ч в атмосфере воздуха, затем измельчался в шаровой мельнице и просеивался через сито с размером ячейки 50 мкм.

2.18 Методика изготовления катодов и анодов ЛИА

Электроды для проведения электрохимических испытаний катодных и анодных материалов литий-ионных аккумуляторов были выполнены следующим образом: гомогенизированную смесь (90% испытуемый материал, 5% ацетиленовая сажа (Timcall), 5% поливинилиденфторид (PVDF) растворённый в N-метилпирролидоне) наносили на алюминиевый токосъем размером $15 \times 27,5$ мм или 40×60 мм и сушили при температуре 80°C в течение 1 часа, затем производилась вакуумная термообработка при 120°C в течение 12 часов.

2.19 Методика изготовления литиевого противоэлектрода и литиевого электрода сравнения

При проведении электрохимических исследований и испытаний тестовых ячеек первичного химического источника тока в качестве противоэлектрода и электрода сравнения применялся фольгированный металлический литий толщиной 100 мкм. Фольги изготавливались из гранулированного лития (99,9%) в среде высокочистого аргона с использованием перчаточного бокса PureLab HE Glovebox (США) в котором размещались механические прокатные валки с длиной валков 400 мм и возможностью регулирования зазора между валками от 10 до 5000 мкм. Для исключения контакта металлического лития и материала валков, между прокатываемыми гранулами лития и валками прокладывалась ламинированная полипропиленом алюминиевая фольга. Из изготовленной литиевой фольги по

требуемому размеру производилась резка электродов. Никелевый токовод к литиевому электроду приваривался методом контактной сварки в перчаточном боксе в среде аргона. Внешний вид электрода представлен на рисунке 33.

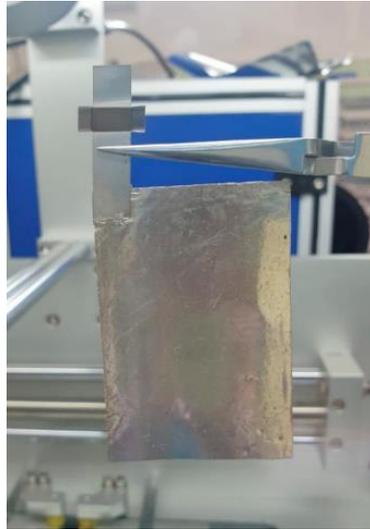


Рисунок 33 – Внешний вид литиевого электрода (размер 40×70 мм)

2.20 Методика сборки электрохимической ячейки

В диссертационной работе использовалось два типа ячеек, сборно-разборные в тефлоновом корпусе и неразборные в корпусе из ламинированного алюминия (рисунок 34).



а



б

Рисунок 34 – Внешний вид электрохимической ячейки: а) сборно-разборная в тефлоновом корпусе; б) неразборная в корпусе из ламинированного алюминия

В первом варианте размер электродов был ограничен размером корпуса и составлял 15×25 мм. Корпус ячейки состоял из двух частей, нижней – собственно самого корпуса и верхней – крышки, в месте стыка которых (по периметру) на каждом из элементов располагалось уплотнительное кольцо из химически стойкой резины. Во внутреннюю часть корпуса помещался тефлоновый цилиндр, имеющий продольный разрез для размещения плоских электродов, которые сжимались (расклинивались) телом цилиндра при его загрузке в корпус ячейки. Токовые коллекторы от электродов выводились наружу между уплотнительными элементами крышки и корпуса.

Во втором варианте корпус элемента изготавливался из ламинированного алюминия внутренний (клеевой) слой которого полиэтилен, а наружный (защитный) полипропилен. Для формовки корпуса использовался пневматический пресс с пресс-формой, определяющей размеры электродов 45×70 мм, глубина прессования могла задаваться от 1 до 10 мм.

Сборка ячеек производилась в среде высокочистого аргона с использованием перчаточного бокса PureLab HE Glovebox (США). Коллекторы тока к электродам приваривались двумя методами, алюминиевый коллектор тока приваривался к токоотводу катоду методом УЗ сварки, никелевый коллектор тока приваривался к токоотводу аноду методом контактной электросварки.

В случае использования сборно-разборного тефлонового корпуса сборка ячеек осуществлялась по трехэлектродной схеме: рабочий электрод (испытуемый, катод), вспомогательный электрод (литиевый, анод) и электрод сравнения (литиевый). Рабочий и вспомогательный электрод располагались параллельно друг к другу в расклинивающем цилиндре корпуса ячейки, между электродами располагался полипропиленовый сепаратор Dreamweaver Silver ARTM40 (США), электрод сравнения размещался в выемке цилиндра с торца относительно к рабочему и вспомогательному электродам. После укладки электродов мультиметром производилось измерение электрического сопротивления между токовыводами с целью проверки целостности сепаратора и отсутствия короткого замыкания. После чего осуществлялась заливка электролита (1М раствор LiPF₆ в

смеси ЭК:ДМК (1:1)) в объеме 0,5 мл, и затем для проверки качества сборки мультиметром проверялось напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) ячейки. Следующим этапом, ячейка закрывалась крышкой после чего осуществлялась ее протяжка. Затем еще раз осуществлялась проверка НРЦ с целью установления возможного обрыва электродов во время протяжки крышки корпуса.

В случае использования в качестве корпуса ламинированного алюминия, сборка элемента заключалась в следующем. Первоначально, при помощи полуавтоматической машины, производилась последовательная укладка электродов (в случае множества электродов) с протяжкой и фиксацией сепаратора между ними. После укладки электродов мультиметром производилось измерение электрического сопротивления между электродами катодной и анодной группы с целью проверки целостности сепаратора и отсутствия короткого замыкания. Затем, к электродам в соответствии с их типом, приваривались коллекторы тока, содержащие изоляционное полимерное покрытие, предназначенное для исключения короткого замыкания на корпус элемента в местах будущей запайки. Далее пакет электродов укладывался в корпус из ламинированного алюминия, после чего с помощью автоматической запаечной машины осуществлялась запайка корпуса с двух сторон в плоскости перпендикулярной и параллельной токовыводам, при этом одна сторона в плоскости параллельной токовыводам корпуса оставалась не запаянной. После запайки корпуса в плоскости перпендикулярной токовыводам мультиметром производилось измерение электрического сопротивления между токовыводами с целью проверки отсутствия короткого замыкания на корпус. Через образованное в не запаянной плоскости отверстие производилась заливка электролита в объеме требующимся для используемого количества электродов. После, для проверки качества сборки элемента мультиметром измерялось напряжение разомкнутой цепи. Следующим этапом осуществлялась вакуумная запайка корпуса элемента при помощи автоматической машины, обеспечивающая плотное прилегание электродов и их смачивание электролитом. Далее следовало финальное измерение НРЦ для проверки качества сборки элемента.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СВЯЗЕЙ ОКСИДА ГРАФЕНА

Целью данной главы являлось установление возможности увеличения содержания кислородсодержащих функциональных групп в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Как уже было сказано в главе 2 синтез дисперсии оксида графена производился по модифицированному методу Хаммерса который условно можно разделить на три основные стадии:

1. Обработка графита в смеси персульфата аммония, пентаоксида фосфора и серной кислоты, в результате которой образуются слоистые соединения графита, а именно бисульфата графита при гидролизе которых образуется частично окисленный графит – нестехиометрический продукт, содержащий в межкристаллитных областях остаточную кислоту, воду и поверхностные функциональные группы;

2. Обработка полученного на предыдущей стадии материала таким окислителем как оксид марганца (VII) образующимся смешением при охлаждении серной кислоты и перманганата калия, что приводит к более глубокому окислению уже частично окисленного графита;

3. Диспергирование окисленного графита под действием ультразвука приводящее к формированию чешуек оксида графена.

С целью эксперимента были получены образцы оксида графена синтез которых проводился с различной навеской перманганата калия и с различной выдержкой после добавления в реакционную смесь окислителя – перманганата калия (Таблица 2).

Таблица 2 – Описание образцов оксида графена

Название образца	m(KMnO ₄), г	Время обработки, ч.
1ОГ	1	3,5
3ОГ	3	3,5
4ОГ	4	3,5
5ОГ	5	3,5
5ОГ+0,5	5	4
5ОГ+1	5	4,5
5ОГ+1,5	5	5

Полученные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа.

3.1 Результаты исследования методом РФА

Методом рентгенофазового анализа были получены дифрактограммы исследуемых материалов при детальном рассмотрении которых можно идентифицировать уширенный рефлекс в области $11-13^\circ 2\theta$, соответствующий оксиду графена. Существенных отличий между исследуемыми образцами не наблюдалось, для примера на рисунке 35 приведены спектры РФА для образцов 1ОГ и 5ОГ+1,5.

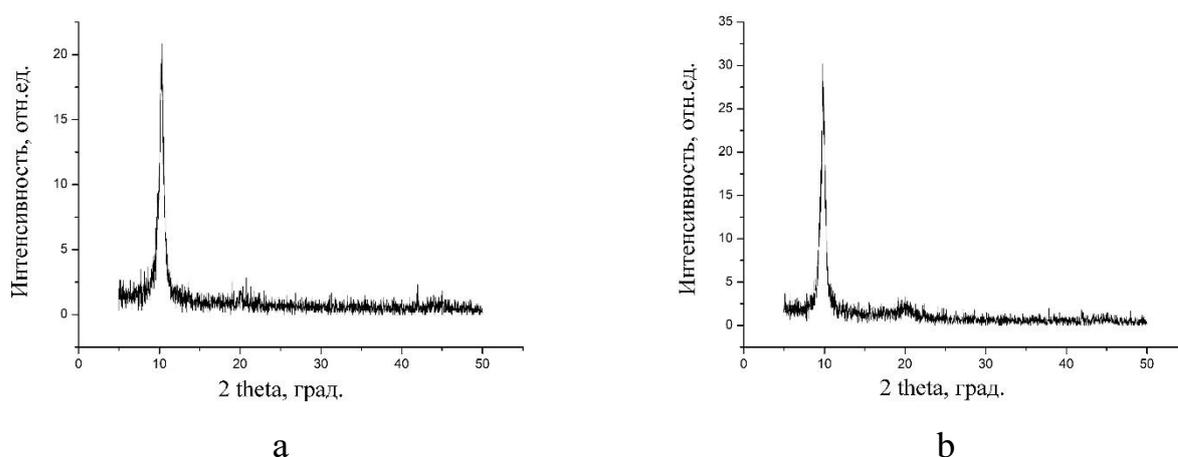


Рисунок 35 – Спектры РФА оксида графена: а) образец 1ОГ; б) образец 5ОГ+1,5

3.2 Результаты исследования методом КРС

Для получения информации о структуре связей в ОГ использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рисунках 36-42 приведены спектры образцов оксида графена полученных с различной концентрацией окислителя и временем окисления. Основным фактором, характеризующим графеновые структуры в исследуемых образцах является присутствие в КР-спектрах соответствующих рефлексов: G – линии (1592 см^{-1}) свидетельствующей о наличии в материале sp^2 -углеродных связей, относительная интенсивность которой зависит от количества углеродных слоев; D – линии (1355 см^{-1}) характеризующей нарушение симметрии решетки графена, например sp^3 -дефекты, что говорит о неупорядоченности структуры; 2D – линии (2701 см^{-1}) являющейся обертоном D – линии, указывающей о малом количестве слоев в графеновой структуре; высокоинтенсивными D+G – линией (2923 см^{-1}) и G+D' – линией (3160 см^{-1}) – указывающих на образование дефектной структуры кислородсодержащими функциональными группами. Известно, что отношение интенсивностей D- и G-полос (I_D/I_G) пропорционально количественному отношению областей со связями углерода sp^3 -гибридизации и областей со связями углерода sp^2 -гибридизации, а также пропорционально количественному отношению атомов кислорода и атомов углерода в структуре оксида графена. В исследуемых образцах I_D/I_G меняется от 0,94 для 1ОГ до 1,38 для 5ОГ+1. Однако в образцах, синтез которых проводился с различной навеской перманганата калия отношение I_D/I_G меняется от 0,94 для 1ОГ до 0,97 для 5ОГ, при этом отношение I_D/I_G в образцах 4ОГ и 5ОГ составило 0,97. Иной характер наблюдается в образцах оксида графена синтез которых проводился с различной выдержкой по времени после добавления в реакционную смесь перманганата калия, где отношение I_D/I_G меняется от 0,94 для 5ОГ до 1,38 для 5ОГ+1,5 что указывает на увеличение содержания в оксиде графена sp^3 -гибридизованных атомов углерода по мере увеличения продолжительности стадии окисления (Таблица 3).

Таблица 3 – Результаты отношения I_D/I_G в спектрах КРС, $sp^2/C1s$ в спектрах РФЭС, CHNS-анализ исследуемых образцов оксида графена

Наименование материала	КРС	РФЭС	CHNS-анализ			
	ID/IG	$sp^2/C1s$	C	H	N	S
1ОГ	0,94	0,61	70,2	1,7	0,5	1,2
3ОГ	0,96	0,49	53,9	1,9	0,5	2,6
4ОГ	0,97	0,48	52,6	2,2	0,2	3
5ОГ	0,97	0,45	52,2	2,21	0,36	3,4
5ОГ+0,5	1,11	0,43	51,5	2,37	0,52	3,61
5ОГ+1	1,15	0,43	49,2	2,39	0,5	3,56
5ОГ+1,5	1,38	0,42	46,9	2,4	0,5	3,55

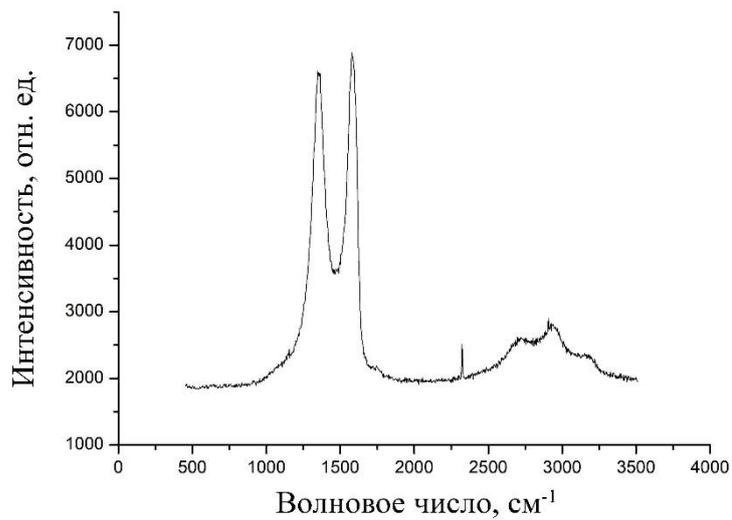


Рисунок 36 – Спектр КРС образца 1ОГ

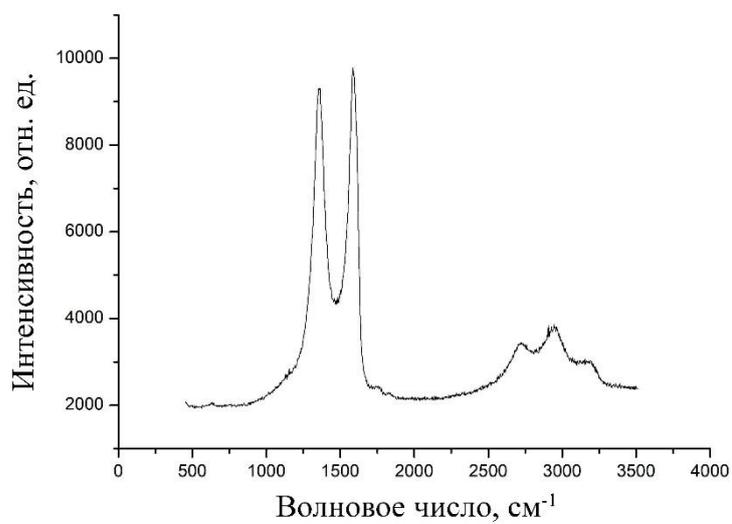


Рисунок 37 – Спектр КРС образца 3ОГ

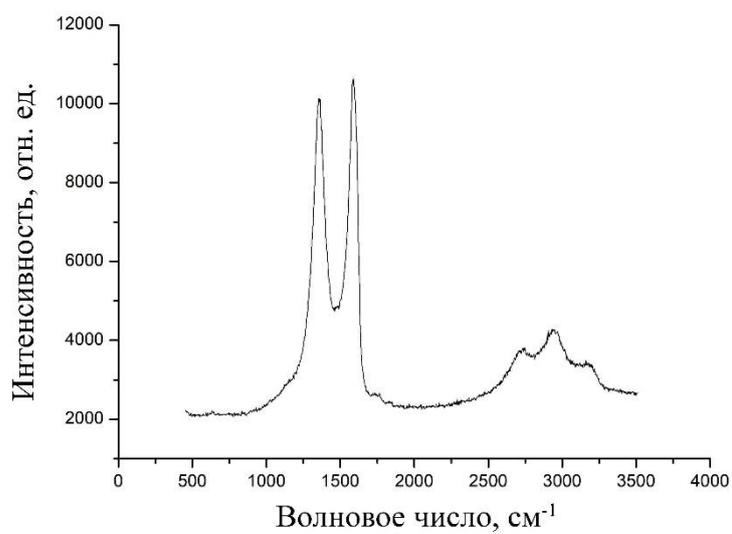


Рисунок 38 – Спектр КРС образца 4ОГ

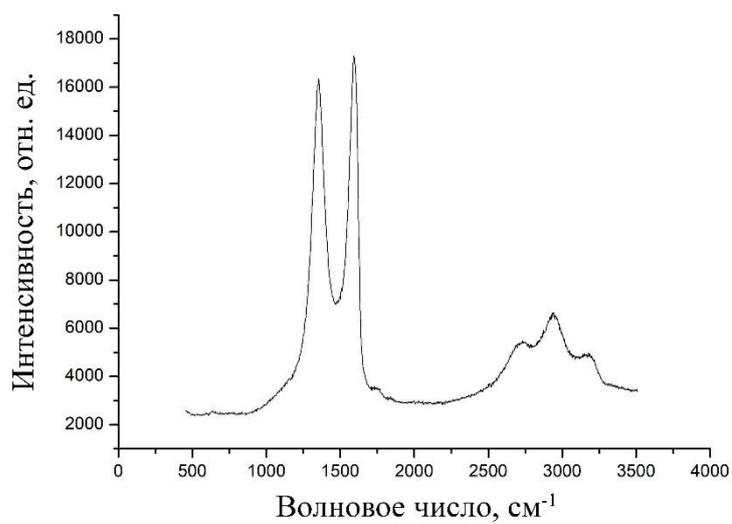


Рисунок 39 – Спектр КРС образца 5ОГ

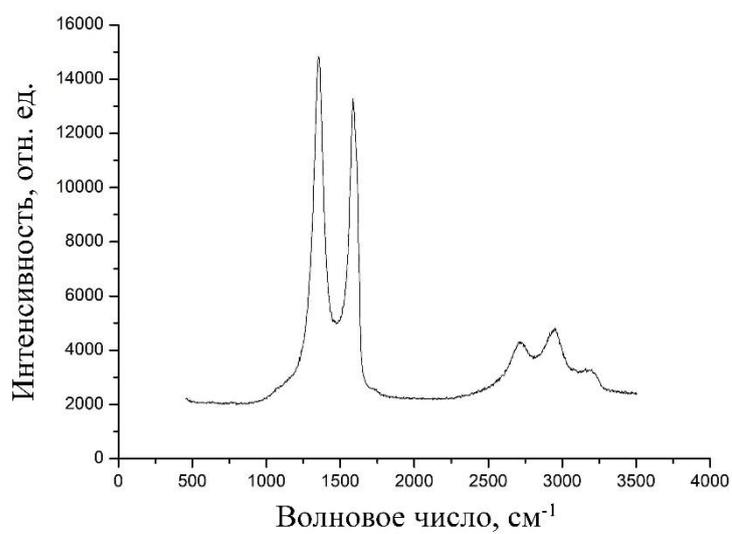


Рисунок 40 – Спектр КРС образца 5ОГ+0,5

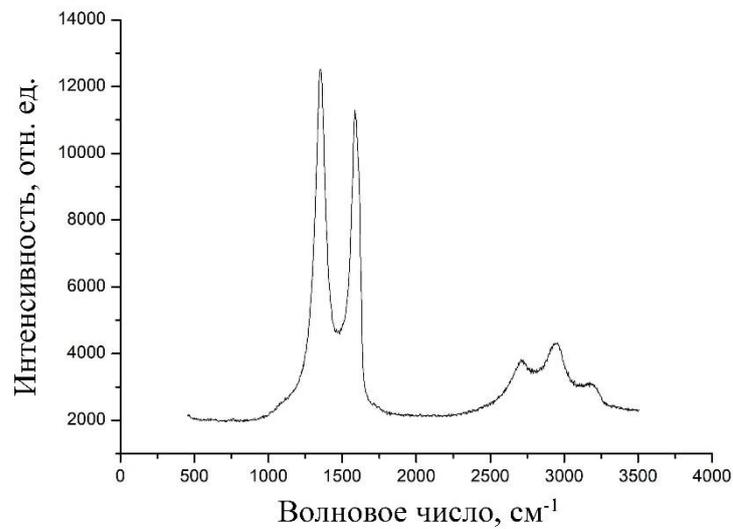


Рисунок 41 – Спектр КРС образца 5ОГ+1

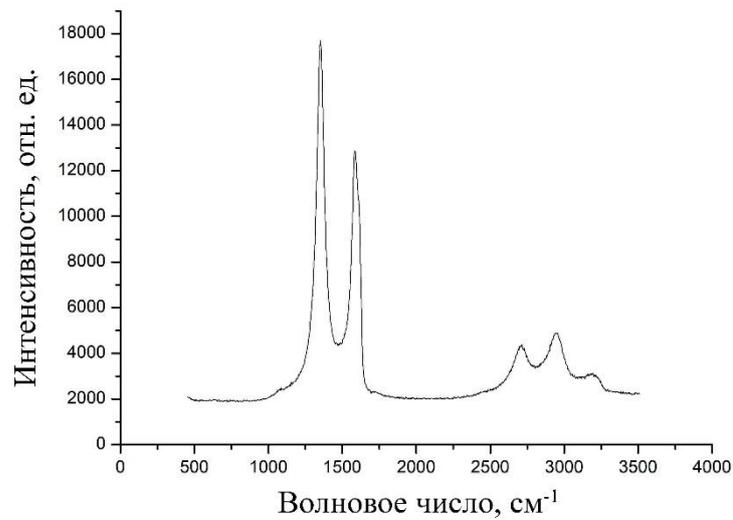


Рисунок 42 Спектр КРС образца 5ОГ+1,5

3.3 Результаты исследования методом РФЭС

Подтверждением и дополнением результатов КР-спектроскопии являются данные о структуре связей углерода полученные методом РФЭС. Площадь полос спектра РФЭС C1s рассмотрим как величину, зависящую от концентрации компонентов в составе ОГ, данное допущение вполне корректно и соответствует законам обработки спектров РФЭС [395-397], так как спектры тщательно

откалиброваны и нормированы, и запись данных в спектры производилась с учетом прецизионной калибровки шкалы энергии спектрометра.

После проведения вычислений установлено, что в образцах ОГ содержится sp^3 -гибридизованный углерод, имеющий дефектную структуру (Рисунок 43-49) из-за функционализации такими кислородсодержащими группами как: карбоксильными ($C(O)O$), гидроксильными ($C-OH$), карбонильными ($C=O$), эпоксидными $C(O)C$ (Таблица 4). При этом в образцах наблюдается изменение отношения содержания sp^2 -гибридизованного углерода к $C1s$ (по количеству, оцениваемому по площади полос $sp^2/C1s$) от 0,61 до 0,42, что подтверждает вывод полученный при анализе спектров КРС, а именно, увеличение времени окисления приводит к увеличению содержания кислородсодержащих функциональных групп, так для образцов оксида графена синтез которых проводился с различной выдержкой по времени после добавления в реакционную смесь перманганата калия, отношение $sp^2/C1s$ меняется от 0,45 до 0,42. Для образцов оксида графена синтез которых производился с различной навеской перманганата калия отношение $sp^2/C1s$ меняется от 0,61 до 0,45.

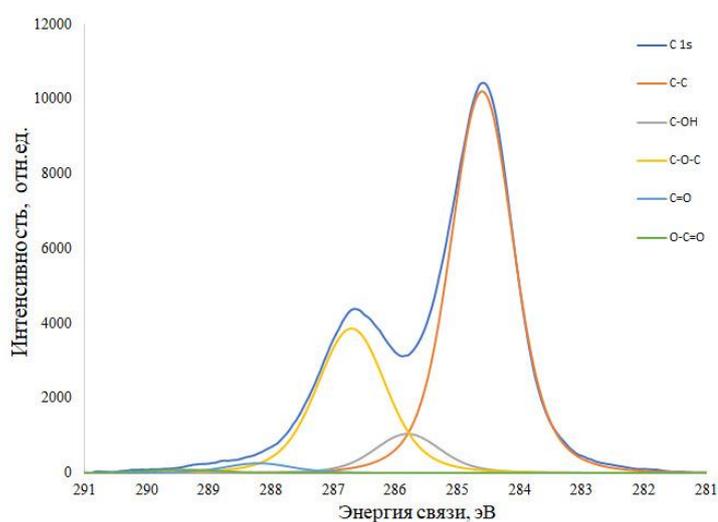


Рисунок 43 – Спектр РФЭС $C1s$ образца 1ОГ

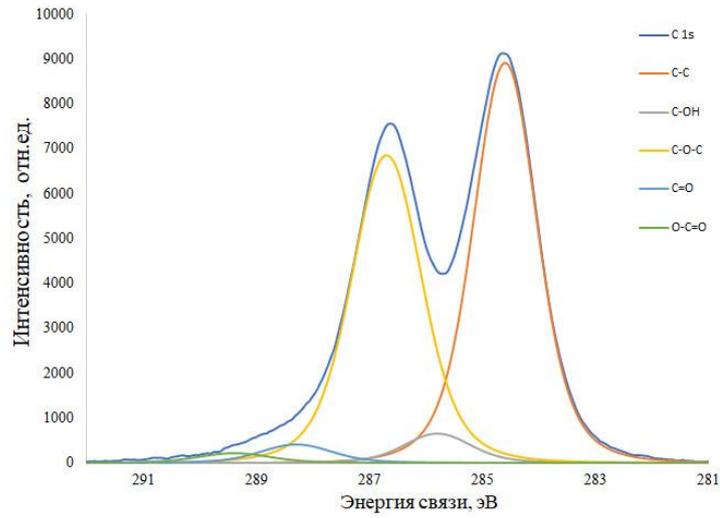


Рисунок 44 – Спектр РФЭС C1s образца 3ОГ

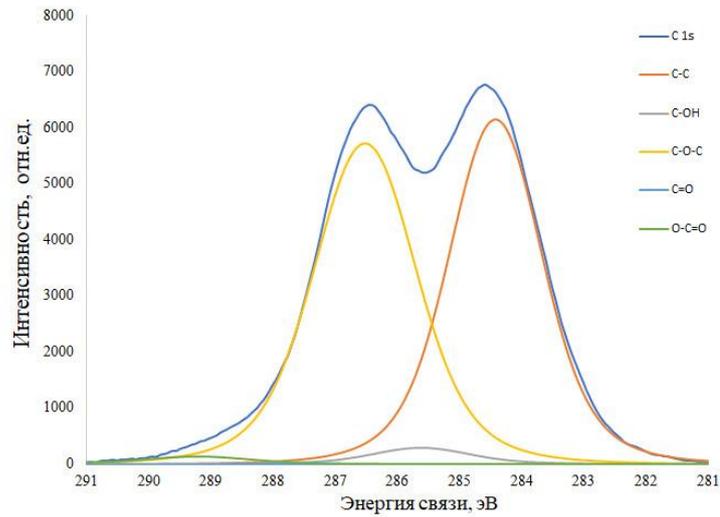


Рисунок 45 – Спектр РФЭС C1s образца 4ОГ

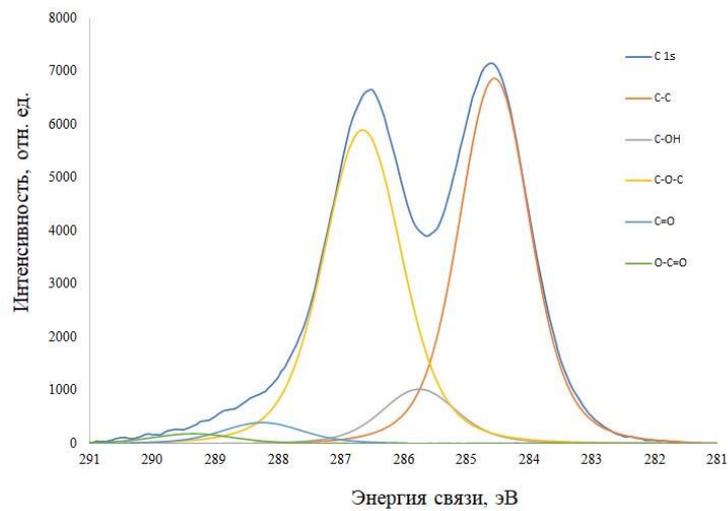


Рисунок 46 – Спектр РФЭС C1s образца 5ОГ

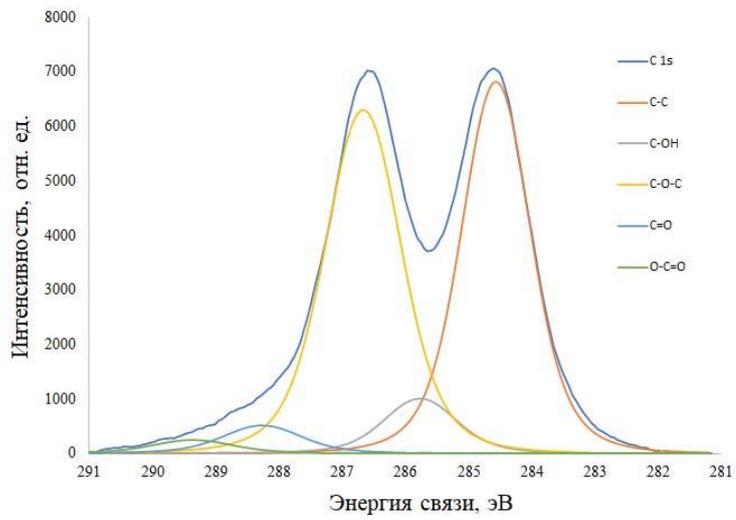


Рисунок 47 – Спектр РФЭС C1s образца 50Г+0,5

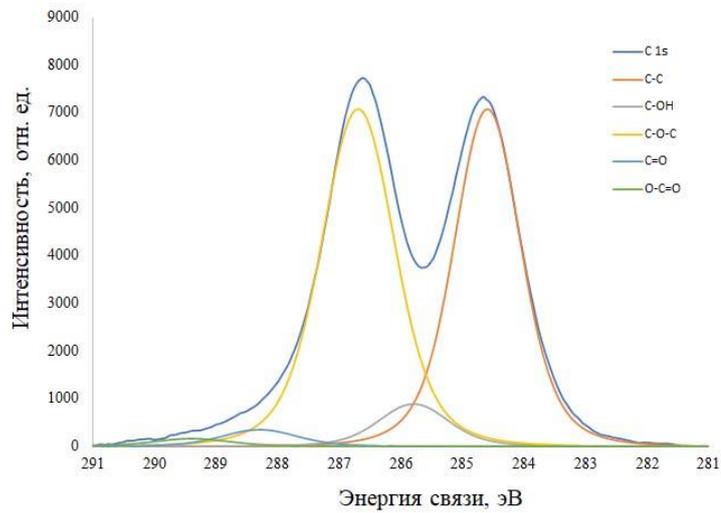


Рисунок 48 – Спектр РФЭС C1s образца 50Г+1

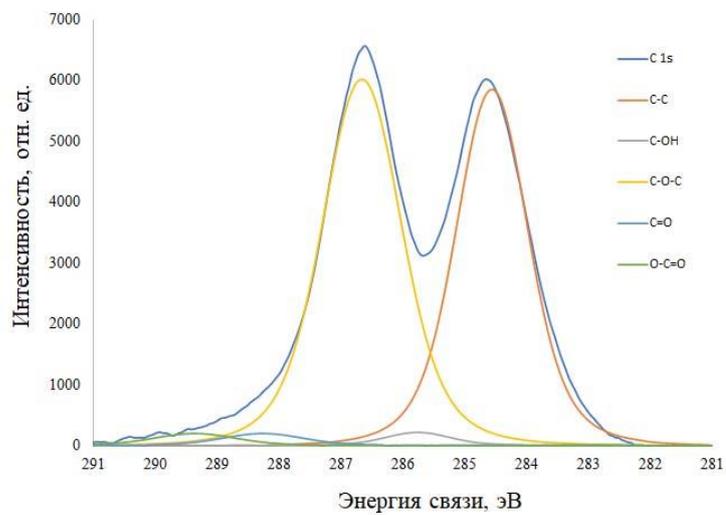


Рисунок 49 – Спектр РФЭС C1s образца 50Г+1,5

Таблица 4 – Состав образцов ОГ по функциональным группам на основе РФЭС

	C-C, %	C(O)C, %	C-OH, %	C=O, %	C(O)O, %
ОГ 1	65	27	4	4	-
ОГ 3	50	42	3,8	2,6	1,5
ОГ 4	50	45	2,3	1,5	1,2
ОГ 5	47,4	43,2	5,76	2,43	1,22
ОГ 5+0,5	45,56	42,98	7,09	2,9	1,48
ОГ 5+1	44,55	44,1	6,73	3,75	1,76
ОГ 5+1,5	43,51	50,42	1,51	1,76	1,84

3.4 Результаты исследования методом кислотно-основного титрования по Бюэму

Результаты, полученные методом РФЭС и спектроскопии КРС согласуются с данными полученными методом кислотно-основного титрования по Бюэму (Таблица 5), из которых прослеживается зависимость увеличения содержания кислородсодержащих функциональных групп как от увеличения содержания окислителя с 3,81 до 6,16 ммоль/г, так и от длительности окисления с 6,16 до 7,58 ммоль/г.

Таблица 5 – Состав образцов ОГ на основе метода кислотно-основного титрования по Бюэму

	Гидроксильные группы, ммоль/г	Лактонные и карбоксильные группы, ммоль/г	Общее кол-во групп, ммоль/г
ОГ 1	1,35	2,46	3,81
ОГ 3	1,3	4,1	5,4
ОГ 4	1,24	4,5	5,74
ОГ 5	1,56	4,6	6,16
ОГ 5+0,5	1,76	4,9	6,66
ОГ 5+1	1,7	5,5	7,2
ОГ 5+1,5	1,46	6,12	7,58

3.5 Результаты исследования методом CHNS-анализа

Методом CHNS-анализа установлено, что по мере увеличения длительности окисления наблюдается изменение содержания углерода с 70 % для 1ОГ до 46,9% для 5ОГ+1,5 (Таблица 4), данное снижение содержания углерода в материале связано с увеличением общей массы материала за счет присоединения кислородсодержащих функциональных групп, что так же прослеживается по увеличению содержания водорода.

3.6 Результаты исследования методом ТГА и ИК

По результатам термогравиметрического анализа (Рисунок 4) установлено изменение массы оксида графена при нагреве в четырех интервалах температур, при нагреве оксида графена до 100°C происходит потеря 11,4 % массы, что связано с испарением молекул воды. При нагреве от 100 до 200°C теряется 22,8 % массы, причем существенная потеря массы наблюдается после 140°C, далее при нагреве от 200 до 300°C потеря массы составляет 10,9 %. Снижение массы оксида графена при нагреве от 100 до 300°C в данном интервале температур происходит за счет его восстановления и как следствие потери кислородсодержащих функциональных групп. При нагреве от 300 до 800°C потеря массы составляет 14,9 %.

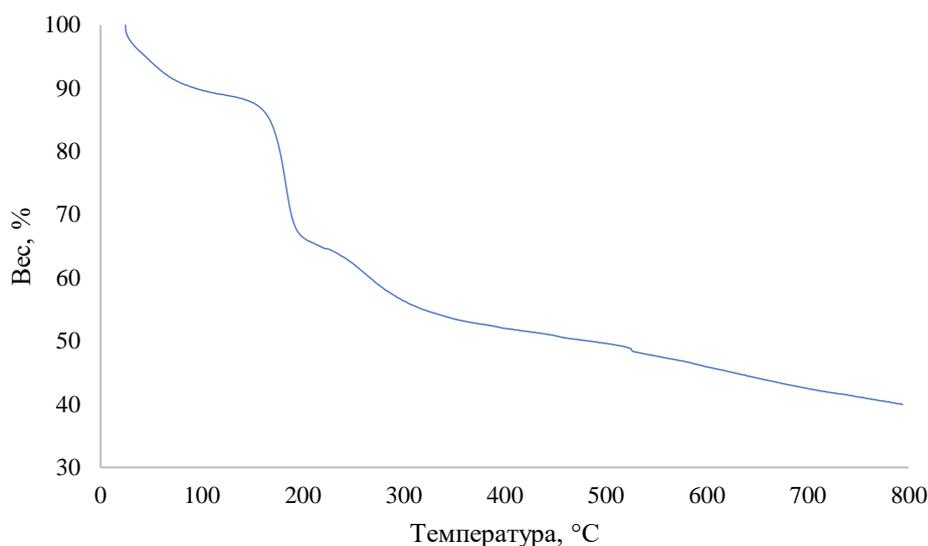


Рисунок 50 – Термогравиметрический анализ оксида графена (5ОГ+1,5)

Результатами ИК спектроскопии (рисунок 51) подтверждается наличие сорбированной воды, присутствие карбоксильных и гидроксильных групп (3000-3800 см^{-1}), карбонильных групп (1690-1750 см^{-1}), sp^2 -атомов углерода (1520-1650 см^{-1}), гидроксильных групп (1340-1480 см^{-1}) и эпоксидных групп (1000-1300 см^{-1}).

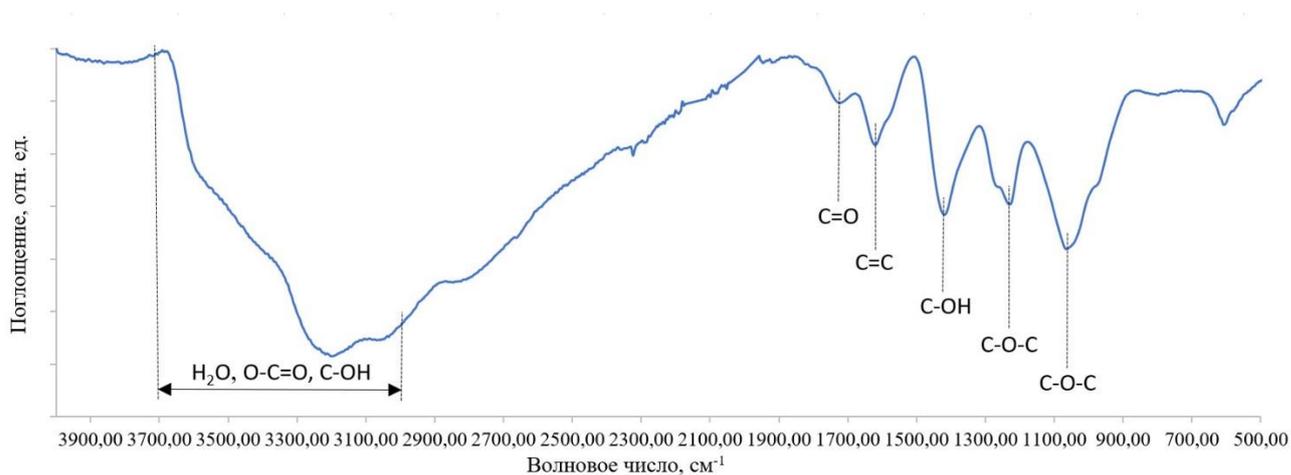


Рисунок 51 – ИК спектр оксида графена

3.7 Выводы

На основе проведенных исследований установлена возможность варьирования содержания кислорода в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Определено, что содержание кислорода в оксиде графена зависит в большей степени от длительности проведения стадии окисления чем от концентрации окислителя, что подтверждается следующими результатами:

1. Методом CHNS-анализа установлено снижение содержания углерода по мере увеличения времени окисления с 70,2 %масс до 46,9% масс.;
2. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в исследуемых образцах определено снижение отношения $\text{sp}^2/\text{C}1\text{s}$ от 0,61 до 0,42 по мере увеличения количества окислителя и времени окисления;
3. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, установлено, что по мере увеличения времени окисления материала изменяется отношение интенсивностей D- и G-линий с 0,94 до 1,38 указывающих на увеличение

содержания в оксиде графена sp^3 -гибридизованных атомов углерода по мере увеличения продолжительности стадии окисления;

4. По результатам РФЭС и кислотно-основного титрования установлены кислородсодержащие функциональные группы входящие в состав ОГ, а именно: карбоксильные, карбонильные, гидроксильные, эпоксидные. Установлена зависимость увеличения содержания кислородсодержащих функциональных групп от длительности окисления с 3,81 до 7,58 ммоль/г;

5. Методом ТГА и ИК спектроскопии установлено наличие в оксиде графена воды в количестве 11,41% (масс.).

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ

4.1 Пленки, полученные методом spin coating

4.1.1 Методика получения пленок оксида графена методом spin coating

Исследуемые пленки были получены из дисперсии оксида графена (ОГ) в этиловом спирте с концентрацией ОГ 1 мг/мл (полученной по методике описанной в главе 2), нанесением на предметные стекла методом spin-coating при различных скоростях вращения подложки от 5000 до 7000 об/мин. Подача дисперсии ОГ на поверхность подложки производилась по 0,1 мл. На основе литературных данных [398-400] было выбрано три способа восстановления покрытий: 1 – выдержка в парах гидразина гидрата в течение 24 часов; 2 – выдержка в парах аммиака в течение 24 часов; 3 – высокотемпературная обработка при 500°С в течение 1 часа в потоке высокочистой газовой смеси (5%Н₂+95% Ar).

Подготовка и очистка стеклянных подложек перед нанесением проводилась в несколько стадий, содержащих следующие виды обработки:

- отмывка поверхностно-активным веществом (ПАВ);
- ополаскивание деионизованной водой (ДВ);
- выдержка в водном растворе 20% NaOH при комнатной температуре, в течение 20 минут;
- ополаскивание ДВ;
- выдержка в водном растворе 5% HF при комнатной температуре, в течение 5 минут;
- ополаскивание ДВ;
- обработка в ультразвуковой ванне в течение 10 минут;
- ополаскивание ДВ;
- сушка на воздухе в течение 1 часа.

4.1.2 Влияние восстанавливающих агентов и условий восстановления на удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок оксида графена

При анализе электрофизических свойств объектов исследования (таблица 5), установлено, что для каждой серии образцов (при химическом восстановлении гидразином, аммиаком или термическом восстановлении) наблюдается характерное снижение поверхностного удельного сопротивления и светопропускания при увеличении скорости вращения подложки. Так с увеличением скорости вращения подложки светопропускание образцов снижается с 88 до 74 %, а поверхностное сопротивление снижается с 26,8 до 7,7 кОм/□. Также установлено, что обработка пленок ОГ в насыщенных парах аммиака способствует большему снижению удельного поверхностного сопротивления пленок ВОГ, чем обработка в парах гидразина гидрата.

Таблица 7 – Электрофизические характеристики пленок ВОГ

№ серии	Скорость вращения подложки, об/мин	Обработки в парах $N_2H_4 \cdot H_2O$		Обработка в парах NH_4OH		Высокотемпературная обработка при 500°C	
		R_s , кОм/□	T, %	R_s , кОм/□	T, %	R_s , кОм/□	T, %
1	5000	26,8	88	23,9	86	15	79
2	6000	22,9	86	21,7	84	8	76
3	7000	18,5	82	16,1	80	7,7	74

Для оценки изменения морфологии поверхности тонких плёнок ОГ и ВОГ (Рисунок 52) были проведены исследования методом сканирующей электронной микроскопии. На основе данных сканирующей электронной микроскопии, не удалось установить различие структуры поверхности пленок ОГ и ВОГ в зависимости от состава паров при химической обработке или условий высокотемпературной обработки, т.к. общий вид поверхности образцов, обработанных различными способами, имеет лишь едва заметные изменения. Однако на поверхности образцов, полученных при обработке в парах гидразина и

аммиака, были обнаружены следовые количества предположительно продуктов распада восстановителей.

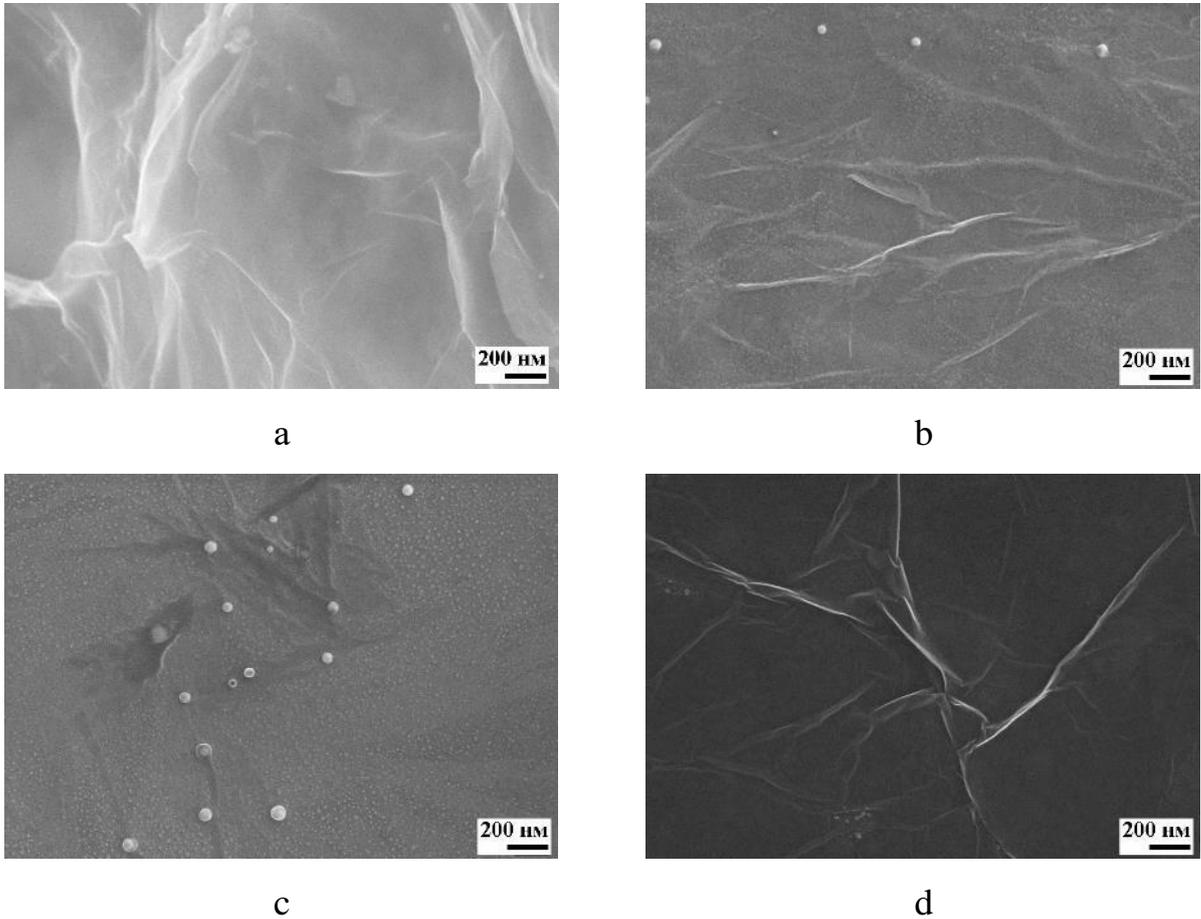


Рисунок 52 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности пленок ОГ и ВОГ: а – пленка ОГ; б – пленка ВОГ после обработки в парах гидразина гидрата; с – пленка ВОГ после обработки в парах аммиака; д – пленка ВОГ после высокотемпературной обработки

Более информативно о различии образцов свидетельствуют результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На Рисунке 53 приведены спектры КРС образцов пленок ВОГ на различных стадиях восстановления. Спектры ОГ и ВОГ на всех стадиях обработки содержат основные полосы КР, присущие материалам на основе углерода – D при 1338 см^{-1} и G при 1582 см^{-1} , свидетельствующие о присутствии в материале плёнок связей углерода различной структуры как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизации. Присутствие интенсивной

D-полосы в образцах на всех стадиях обработки, свидетельствует о функционализации материала плёнок кислородсодержащими группами и о неупорядоченности многослойных пленок ОГ и частично восстановленного ОГ. Данные факты подтверждаются также малой интенсивностью полос второго порядка спектра КР при 2675 см^{-1} (2D) и при 2920 см^{-1} (D+G).

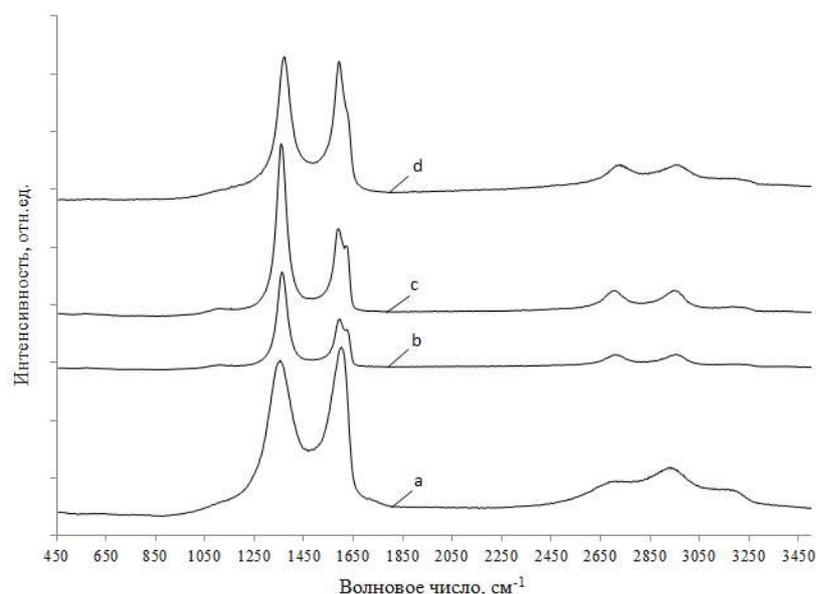


Рисунок 53 – Результаты исследования пленок ОГ и ВОГ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС): а) спектр КРС для образцов пленок ОГ; б) спектр КРС для образцов пленок ВОГ после химической обработки в парах гидразина; в) спектр КРС для образцов пленок ВОГ после химической обработки в парах аммиака; г) спектр КРС для образцов пленок ВОГ после отжига при 500°C

По оценке соотношения I_D/I_G для пленок (Рисунок 54), полученных в различных режимах нанесения можно утверждать, что изменение технологических режимов нанесения покрытий и проведение химической и термической обработки материалов оказывает прямое влияние на изменение состава функциональных групп и изменение состояний на границах чешуек, поскольку наблюдается существенное увеличение интенсивности D линий как от условий восстановления так и от толщины образованной пленки, о чем говорилось в главе 1 (Рисунок 7а),

где в качестве аналогичного примера приводились результаты работы [72], авторы которой указывали на необходимость учитывания интеркалированной воды при обработке спектров КРС ОГ, и возможного появления дефектов Стоуна-Уэльса и углеродных вакансий при восстановлении, кроме того на интенсивность D и G линий влияние оказывает и число слоев в оксиде графена, что было представлено авторами работы [401].

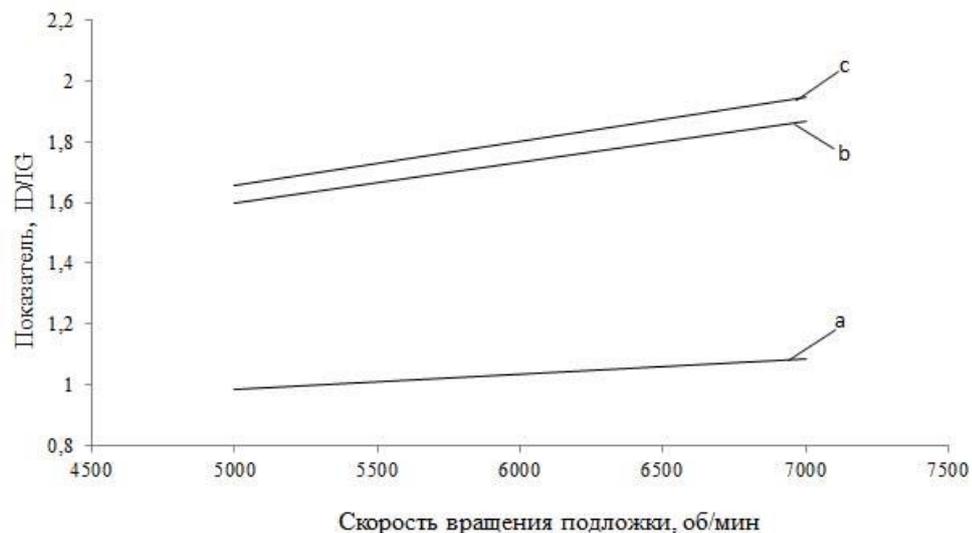


Рисунок 54 – Результаты анализа структуры пленок ВОГ по данным КРС: а) после химической обработки в парах гидразина; б) после химической обработки в парах аммиака; с) после отжига при температуре 500°С

Установлено, что пленки, обработанные в парах аммиака, обладают меньшим удельным поверхностным сопротивлением, чем пленки, обработанные в парах гидразина (Таблица 7). Данный факт является особенно интересным, так как общеизвестно, что гидразин обладает более сильными восстановительными свойствами по отношению к ОГ, чем аммиак [402-404] и ожидаемо должен был более значительно способствовать снижению удельного поверхностного сопротивления пленок ВОГ, но этого не происходит. Возможные причины данного феномена наиболее целесообразно обсудить после более детального рассмотрения данных РФЭС (Рисунок 55).

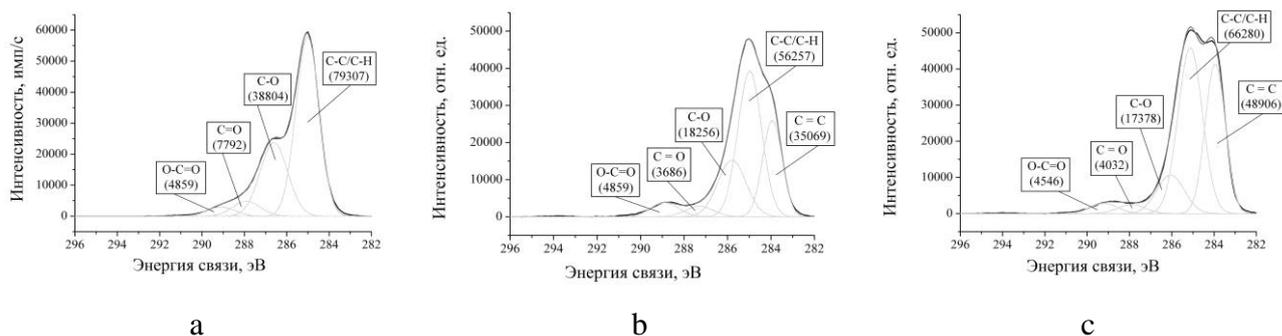


Рисунок 55 – Результаты исследований методом РФЭС пленок ОГ и ВОГ: а) разложение спектров $C1s$ образцов пленок ОГ; б) разложение спектров $C1s$ образцов пленок после обработки в парах гидразина; в) разложение спектров $C1s$ образцов пленок после обработки в парах аммиака. Под обозначением состава полосы указана площадь полосы в относительных единицах

Немаловажным результатом исследований пленок методом РФЭС являются данные о структуре связей углерода, оказывающих значительное влияние на удельное поверхностное сопротивление пленок ОГ, а также дополняющих и подтверждающих результаты КРС-спектроскопии. Будем рассматривать площадь полосы спектра РФЭС, как величину, прямо пропорциональную зависящую от истинной концентрации компонента в составе пленки. Необходимо заметить, что данное допущение вполне корректно и соответствует законам обработки спектров РФЭС [405-407] и приемлемо в данной ситуации, так как спектры тщательно откалиброваны и нормированы, а запись данных в спектры велась с учетом прецизионной калибровки шкалы энергии спектрометра.

После проведения соответствующих вычислений установлено, что в образцах необработанных пленок ОГ преимущественно содержится sp^3 -гибридизованный углерод (Рисунок 55а), входящий в состав пленки за счет функционализации кислородсодержащими группами, вследствие чего данный материал обладает диэлектрическими свойствами. В образцах пленок ОГ обработанных в парах гидразина наблюдается снижение удельного поверхностного сопротивления по сравнению с необработанными пленками ОГ, при этом в данных пленках, отношение содержания $sp^2/C1s$ (оцениваемому по площади полос)

составляет 0,61. А в пленках ОГ обработанных аммиаком, отношение $sp^2/C1s$ составляет 0,81, что приводит к минимальному в данной работе удельному поверхностному сопротивлению среди образцов, не подвергавшихся высокотемпературному отжигу. Данный факт указывает на то, что обработка пленок ОГ в насыщенных парах аммиака позволяет варьировать состав и свойства материала пленок при комнатной температуре, без значимого восстановления, как в случае с обработкой в парах гидразина.

4.1.3 Выводы

Установлена возможность получения прозрачных пленок из спиртовой дисперсии оксида графена методом spin coating со светопропусканием от 74 до 88% и удельным поверхностным электрическим сопротивлением от 7,7 до 26,8 кОм/□.

Определено, что на различных этапах обработки тонких прозрачных пленок оксида графена химическими и термическим способами (не выше 500°C) происходит изменение структуры углеродного остова пленок и трансформация дефектной ситуации, связанная с перестройкой функциональных групп и изменением их состава.

Выявлено, что обработка пленок ОГ в насыщенных парах аммиака наиболее эффективно способствует снижению удельного поверхностного сопротивления пленок.

4.2 Пленки, полученные методом dip coating

4.2.1 Методика получения пленок оксида графена методом dip coating

Исследуемые пленки были получены на поверхности предметного стекла, окунанием стеклянной подложки (dip-coating) в водную дисперсию оксида графена с концентрацией ОГ 2,3 мг/мл (полученной по методике описанной в главе 2), и извлечением со скоростью 10 мм/с, с последующей сушкой при температуре 50°C. Далее, пленка не снималась со стекла, что упрощало обращение с исследуемыми объектами.

Подготовка и очистка стеклянных подложек перед нанесением проводилась в несколько стадий, содержащих следующие виды обработки:

- отмывка поверхностно-активным веществом (ПАВ);
- ополаскивание деионизованной водой (ДВ);
- выдержка в водном растворе 20% NaOH при комнатной температуре, в течение 20 минут;
- ополаскивание ДВ;
- выдержка в водном растворе 5% HF при комнатной температуре, в течение 5 минут;
- ополаскивание ДВ;
- обработка в ультразвуковой ванне в течение 10 минут;
- ополаскивание ДВ;
- сушка на воздухе в течение 1 часа.

С целью исследования изменения свойств пленок ОГ в зависимости от условий термического восстановления, опытные образцы были подвергнуты нагреву в муфельной печи со скоростью 2°C/мин до 100, 200, 300 и 400°C с выдержкой по достижении заданной температуры один час.

4.2.2 Влияние температуры термического восстановления на структуру и электрофизические свойства пленок оксида графена

Подготовленные для эксперимента образцы пленок, полученные из дисперсии оксида графена, имели толщину не более 37 нм (Рисунок 56а), которая была определена методом атомно-силовой микроскопии. Нагрев при температурах 100, 200 и 300°C на толщину пленок не повлиял, однако обработка в 400°C привела к снижению толщины пленки не превышающей 30 нм (Рисунок 56б), что связано с уменьшением высоты монослоя оксида графена (0,9-1,2 нм) до графена (0,335 нм) в связи с термическим восстановлением и как результат потерей кислородсодержащих функциональных групп, на что также указывают результаты СНН-анализа из которых наблюдается увеличение содержания углерода связанное с снижением в общей массе водорода и соответственно кислорода [408-414]. Кроме того удалось установить зависимость снижения удельного поверхностного электрического сопротивления пленок по мере увеличения температуры (Таблица

8), так при термообработке в 100°C материал по прежнему имел диэлектрические свойства при этом на основе CHN-анализа наблюдалось снижение содержания водорода связанное с десорбцией воды, при термической обработке в 200°C поверхностное электрическое сопротивление составило 75 кОм/□, при термической обработке в 400°C поверхностное электрическое сопротивление снизилось до 8 кОм/□.

Таблица 8 – Физико-химические характеристики пленок ОГ и ВОГ

Наименование образца	t, °C	R _s , кОм/□	CHN-анализ		
			C%	H%	N%
ОГ	-	-	45,97	3,25	0,65
ВОГ 100	100	-	46,8	1,4	0,98
ВОГ 200	200	75	73,48	1,19	1,22
ВОГ 300	300	9,5	74,09	1,09	1,39
ВОГ 400	400	8	74,74	1,12	1,79

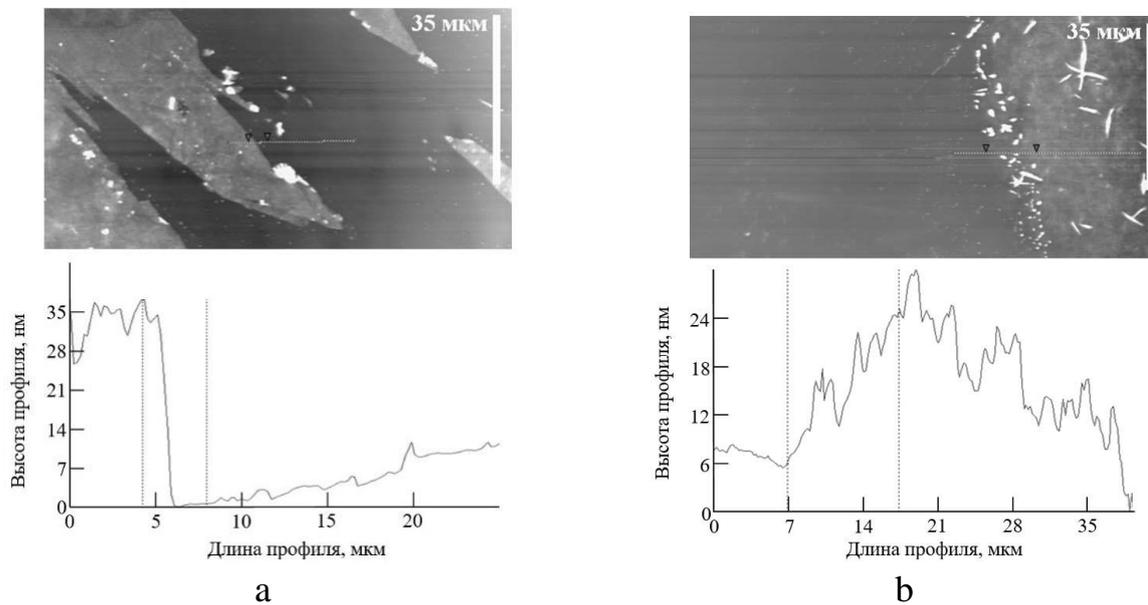


Рисунок 56 – АСМ-изображение пленки и ее поперечное сечение, взятое вдоль пунктирной линии: а – пленка ОГ; б – пленка ВОГ после термообработки при 400°C

Методом сканирующей электронной микроскопии было определено, что структура поверхности объектов исследования имеет складчатый характер (Рисунок 57) сохраняющийся вне зависимости от условий термообработки, что связано с малослойностью образцов и низкой скоростью нагрева, поскольку известно что при более высокой скорости нагрева возможно разрушение структуры пленок [146-148].

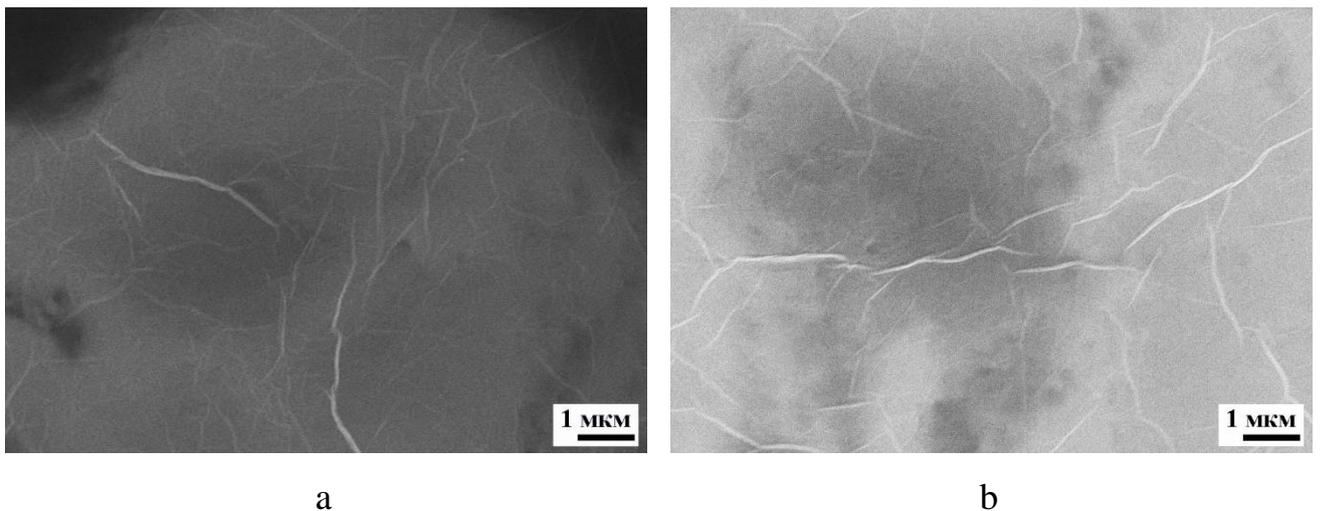


Рисунок 57 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности пленок ОГ и ВОГ: а – пленка ОГ; б – пленка ВОГ после термообработки при 400°C

Результаты исследований, полученные методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, также указывают на различие образцов. На Рисунке 58 приведены спектры КРС образцов пленок, полученных при различных температурах восстановления. Основным фактором, характеризующим графеновые структуры в исследуемых образцах является наличие в КРС-спектрах соответствующих рефлексов. Например, G – линии, обуславливающей колебания системы sp^2 - углеродных связей (1560 см^{-1}), D – линии (1360 см^{-1}) и D+G – линии (2940 см^{-1}) указывающей на образование дефектной структуры, которая снижается пропорционально увеличению температуры обработки образцов, о чем свидетельствует отсутствующая D+G – линия в образце полученном при термообработке в 400°C, где в отличие от образцов полученных при более низкой

температуре отчетливо наблюдается 2D – линия (2690 см^{-1}) являющаяся обертоном D – линии, указывающая о малом количестве слоев в графеновой структуре [415, 416]. По оценке соотношения I_D/I_G установлено, что с увеличением температуры термического восстановления, наблюдается снижение отношения I_D/I_G , что указывает на увеличение степени упорядоченности структуры [415] и общее снижения областей с sp^3 -гибридизованными атомами углерода.

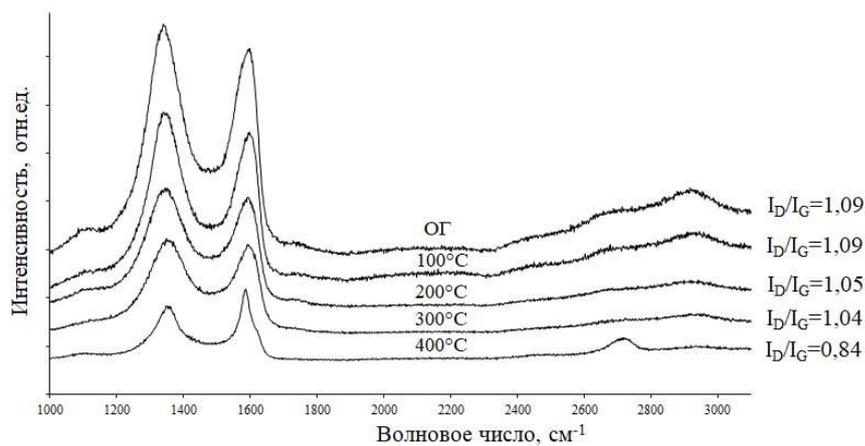


Рисунок 58 – Результаты исследования пленок ОГ и ВОГ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

4.2.3 Выводы

Установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок с толщиной, полученных из дисперсии оксида графена методом dip coating.

Выявлено изменение толщины пленки при термообработке в 400°C , верхний предел которой не превышал 30 нм, что связано с уменьшением высоты монослоев оксида графена в связи с потерей кислородсодержащих функциональных групп при термическом восстановлении, что подтверждается результатами С, Н, N анализа и КРС-спектроскопии демонстрирующей кроме того снижение дефектности в графеновой структуре по мере увеличения температуры термического восстановления, а также появления в спектрах образца полученного при термообработке в 400°C пика указывающего на малое количество слоев графена.

Установлено снижение удельного электрического поверхностного сопротивления пленок восстановленного оксида графена от 75 до 8 кОм/□ пропорционально увеличению температуры восстановления.

4.3 Пленки, полученные на поверхности водной дисперсии оксида графена

4.3.1 Методика получения пленок направленным нагревом поверхности дисперсии оксида графена

Для синтеза пленок из восстановленного оксида графена использовалась водная дисперсия чешуек оксида графена (с концентрацией 1 мг/мл) полученная по методике, представленной в главе 2.

Для формирования на поверхности водной дисперсии ОГ пленок, была предпринята попытка произвести нагрев поверхности потоком горячего воздуха, в результате чего первые эксперименты продемонстрировали практическую реализуемость идеи. А именно, при нагреве направляемого воздуха от 150°C, на поверхности водной дисперсии ОГ проявлялись островковые образования (Рисунок 59 b), которые с увеличением времени такой термообработки сшивались в общую пленку (Рисунок 59 c).

Методика синтеза пленок из восстановленного оксида графена заключалась в следующем: в чашку Петри на $\frac{1}{2}$ ее объема наливалась водная дисперсия оксида графена. Далее над чашкой Петри устанавливался термофен с функцией контроля температуры и потока нагретого воздуха направленного к поверхности водной дисперсии ОГ, после чего производился его пуск (Рисунок 59 а). По достижении заданной температуры, через некоторое время на поверхности образовывалась многослойная пленка, которую извлекали при помощи пинцета (Рисунок 59 c) и переносили на предметное стекло.

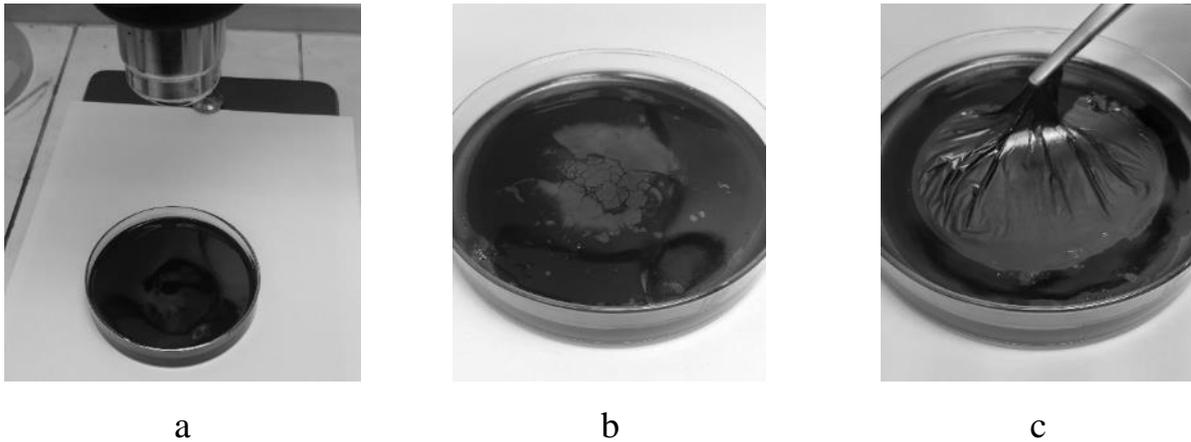


Рисунок 59 – Этапы получения пленок из восстановленного оксида графена:
 а – направленный нагрев горячим воздухом дисперсии ОГ; б – образование пленки;
 с – снятие пленки

4.3.2 Исследование свойств пленок, полученных направленным нагревом поверхности дисперсии оксида графена

С целью исследования свойств и определения их зависимости, были получены образцы пленок с различным временем поверхностной термообработки (Таблица 9) и установлена степень ее влияния на электрофизические свойства образцов.

Таблица 9 – Электрофизические характеристики многослойных пленок

№ серии образцов	Время поверхностной термообработки, мин	R_s , МОм/□	h , мкм
1	5	11,3	1
2	10	8,6	4,19
3	15	6,12	5,7
4	20	4,01	6,8
5	25	1,8	7,2

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что структура поверхности исследуемых образцов имеет слабо выраженный

складчатый характер (Рисунок 60) сохраняющийся по мере увеличения длительности термообработки.

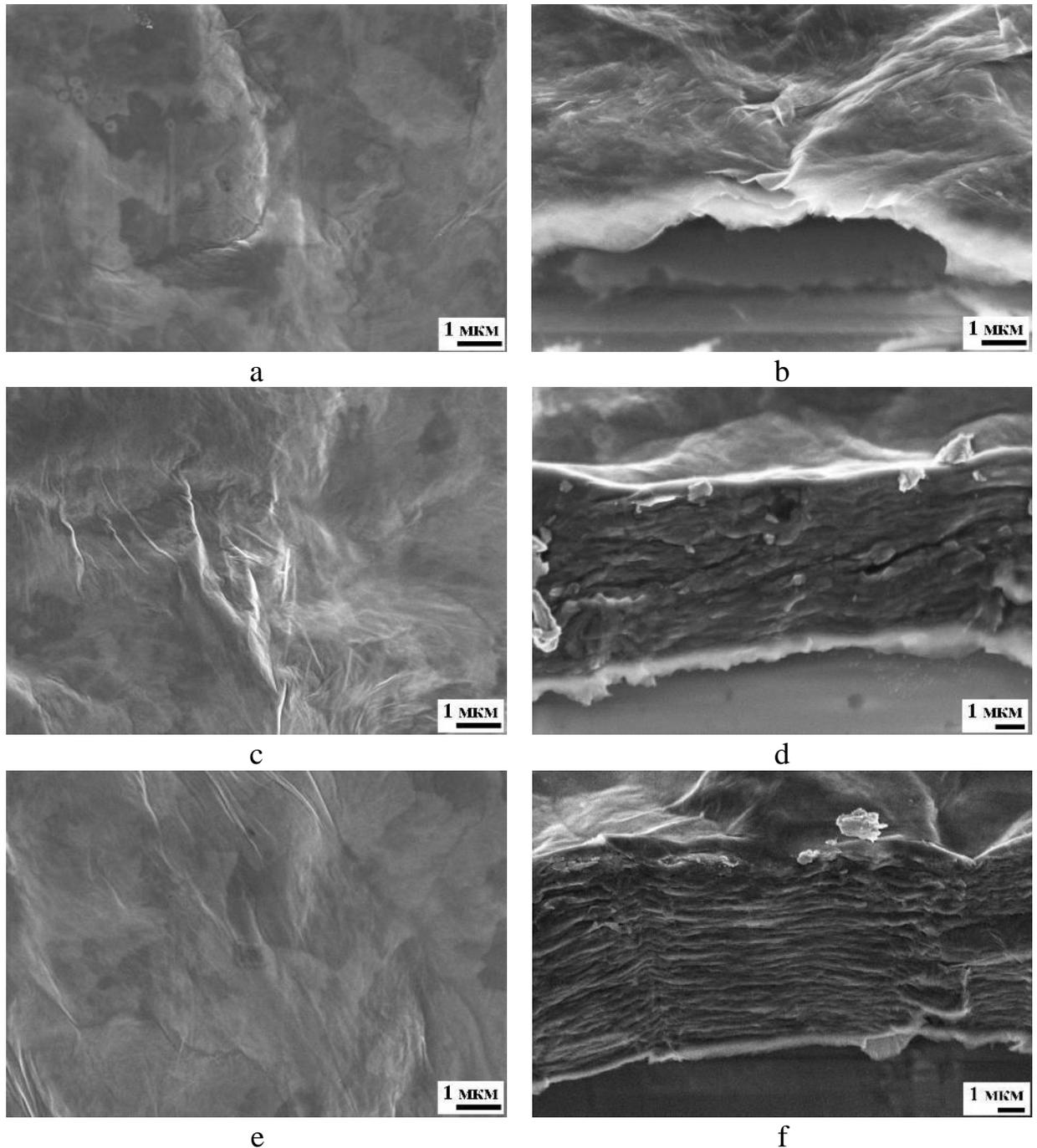


Рисунок 60 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности и поперечного среза многослойных пленок полученных из дисперсии оксида графена: а, б) многослойная пленка образованная при термообработке в течении 5 минут; с, д) многослойная пленка образованная при термообработке в течении 15 минут; е, ф) многослойная пленка образованная при термообработке в течении 25 минут

Поперечный срез образцов пленок демонстрирует слоистую структуру, ориентированную перпендикулярно направлению нагрева. Толщина образующихся пленок увеличивается от времени термообработки, от 1 мкм при термообработке на протяжении 5 минут до 7,2 мкм при термообработке на протяжении 25 минут (Таблица 9), при этом увеличение толщины образующихся пленок не пропорционально времени термообработки, что связано с распределением тепла вдоль образующихся слоев и как следствие снижением теплопереноса перпендикулярно плоскости пленки что в свою очередь замедляет образование новых слоев из дисперсии оксида графена. Удельное электрическое поверхностное сопротивление пленок по мере увеличения толщины снижается с 11,3 до 1,8 МОм/□.

Более информативно о различии образцов свидетельствуют результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. На Рисунке 61 приведены спектры КРС многослойных пленок, образованных при различном времени термической обработки поверхности водной дисперсии оксида графена. Спектры исследуемых образцов содержат основные полосы КР, присущие материалам на основе углерода – D при 1338 см^{-1} и G при 1582 см^{-1} . По оценке соотношения I_D/I_G видно, что образованные пленки имеют структурное сходство и мало различимы между собой. Таким образом по значениям высокого поверхностного сопротивления полученные пленки проявляют свойства оксида графена, а по результатам КРС относятся к восстановленному оксиду графена.

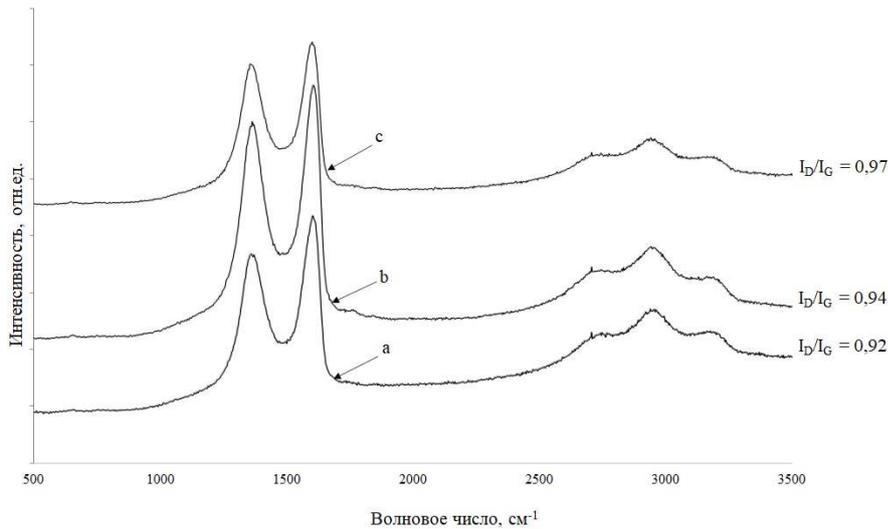


Рисунок 61 – Результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света многослойных пленок полученных из дисперсии оксида графена: а) образец образованный при термообработке в течение 5 минут; б) образец образованный при термообработке в течение 15 минут; в) образец образованный при термообработке в течение 25 минут

4.3.3 Выводы

Разработана ранее не встречающаяся в литературных источниках методика получения многослойных пленок из дисперсии оксида графена путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха.

Установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок от времени термообработки, толщина образующихся пленок увеличивается от 1 мкм при поверхностной термообработке в течение 5 минут до 7,2 мкм при поверхностной термообработке в течение 25 минут, при этом увеличение толщины образующихся пленок не пропорционально времени термообработки. Удельное электрическое сопротивление образцов уменьшается с 11,3 МОм/□ при поверхностной термообработке в течение 5 минут до 1,8 МОм/□ при поверхностной термообработке в течение 25 минут. По значениям высокого поверхностного сопротивления полученные пленки проявляют свойства оксида графена, а по результатам КРС относятся к восстановленному оксиду графена.

4.4 Гетероструктурные пленки ОГ/Al/OГ

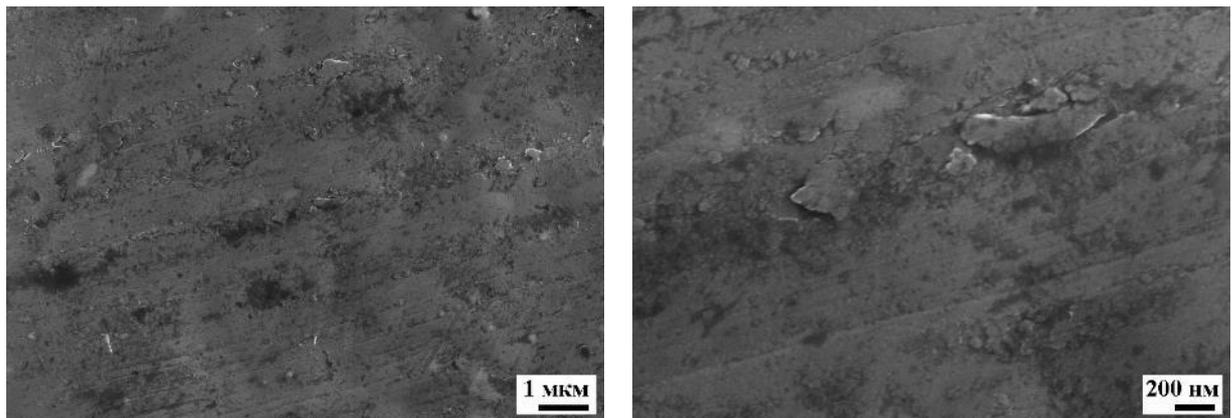
4.4.1 Оценка возможности создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/OГ

С целью исследования и для оценки возможности создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al были получены соответствующие образцы путем совмещения технологии dip coating (для получения пленки оксида графена) и магнетронного напыления (для получения покрытия из наночастиц алюминия). В качестве подложки использовалась алюминиевая фольга.

Подготовка и очистка алюминиевой фольги перед нанесением проводилась в несколько стадий, содержащих следующие виды обработки:

- отмывка поверхностно-активным веществом (ПАВ);
- ополаскивание деионизованной водой (ДВ);
- обработка в ультразвуковой ванне в течение 10 минут;
- ополаскивание ДВ;
- сушка на воздухе в течение 1 часа.

На Рисунке 62 представлена структура поверхности исходной алюминиевой фольги.



a

b

Рисунок 62 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности исходной алюминиевой фольги. а) увеличение 25000 крат; б) увеличение 100000 крат

Пленки оксида графена были получены на поверхности алюминиевой фольги, путем ее погружения (dip-coating) в водную дисперсию оксида графена с концентрацией ОГ 2,3 мг/мл и извлечения со скоростью от 10 до 1 мм/с, с последующей сушкой при температуре 50°C.

Для создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/ОГ, на поверхность оксида графена производилось нанесение слоя наночастиц алюминия методом магнетронного напыления с использованием установки ВУП-5М (Украина), время напыления по достижении заданного уровня вакуума (10^{-5} Па) составляло 28 секунд.

Исследование структуры и профиля покрытия оксида графена методом сканирующей электронной микроскопии позволило установить принципиальную зависимость толщины образуемого покрытия оксида графена от скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ. Так при скорости 10 мм/с преимущественно образуются тонкослойные покрытия оксида графена (Рисунок 63).

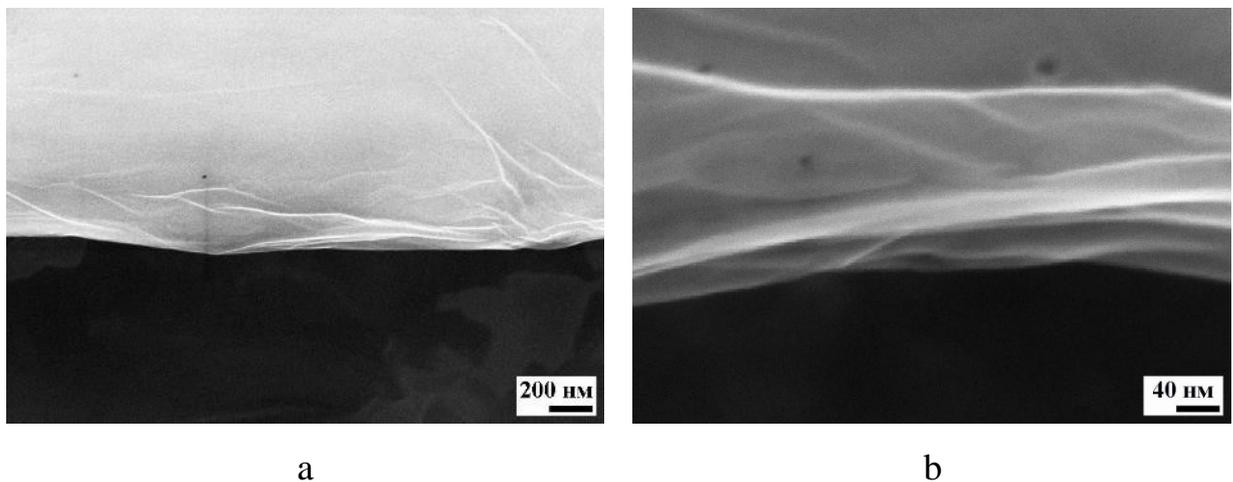
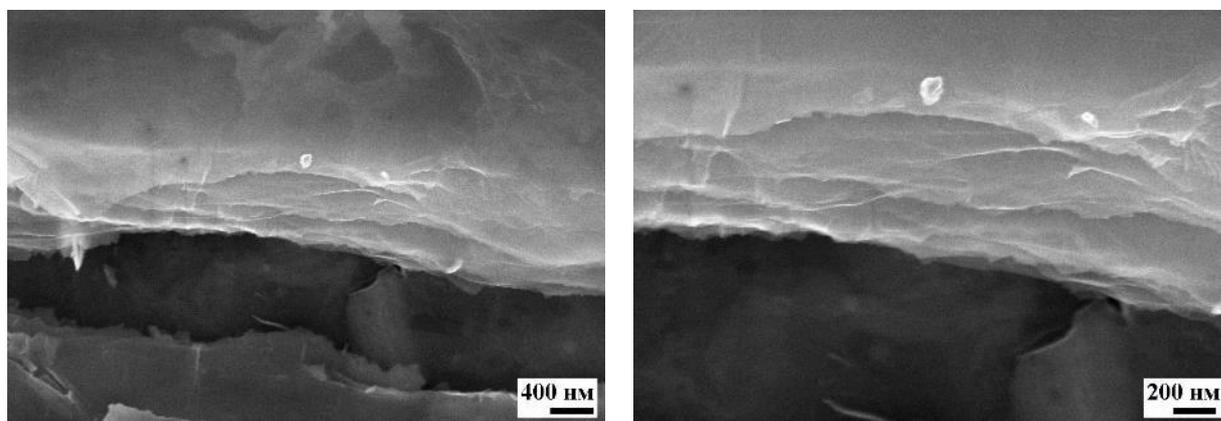


Рисунок 63 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности покрытия из оксида графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 10 мм/с. а) увеличение 100000 крат; б) увеличение 300000 крат

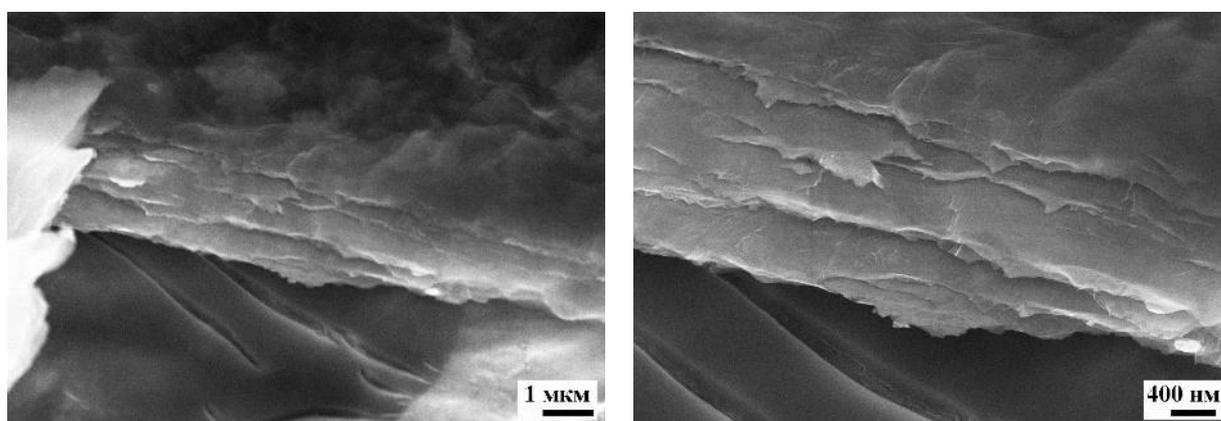
При снижении скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ толщина слоя увеличивается, о чем свидетельствует большее число слоев ОГ в образующемся покрытии (Рисунок 64, 65).



a

b

Рисунок 64 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности покрытия из оксида графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 5 мм/с. а) увеличение 50000 крат; б) увеличение 100000 крат



a

b

Рисунок 65 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности покрытия из оксида графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 1 мм/с. а) увеличение 25000 крат; б) увеличение 50000 крат

После магнетронного напыления алюминия на поверхности покрытия из оксида графена был образован плотный слой из наночастиц алюминия размером до 10 нм, толщина слоя не превышающей 20 нм (Рисунок 66-69).

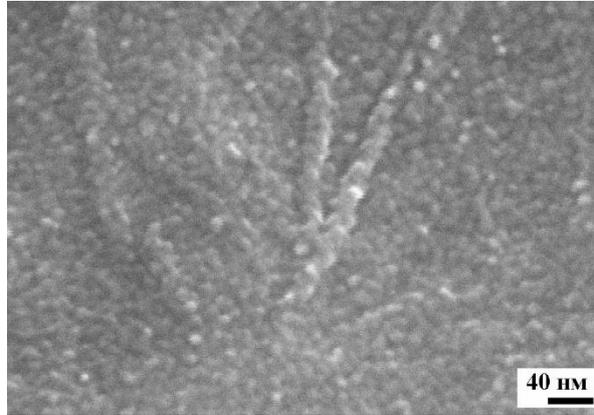
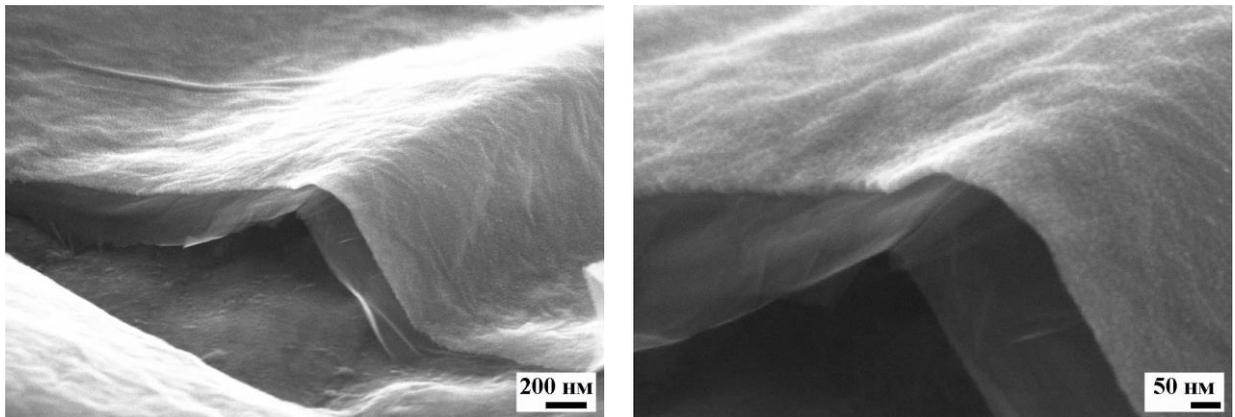


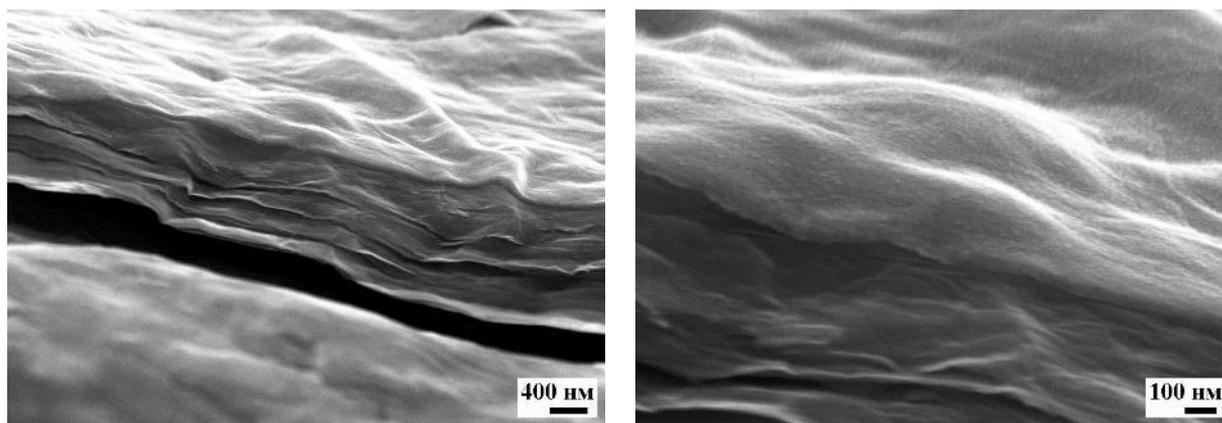
Рисунок 66 – Структура поверхности алюминиевого покрытия, увеличение 300000 крат



а

б

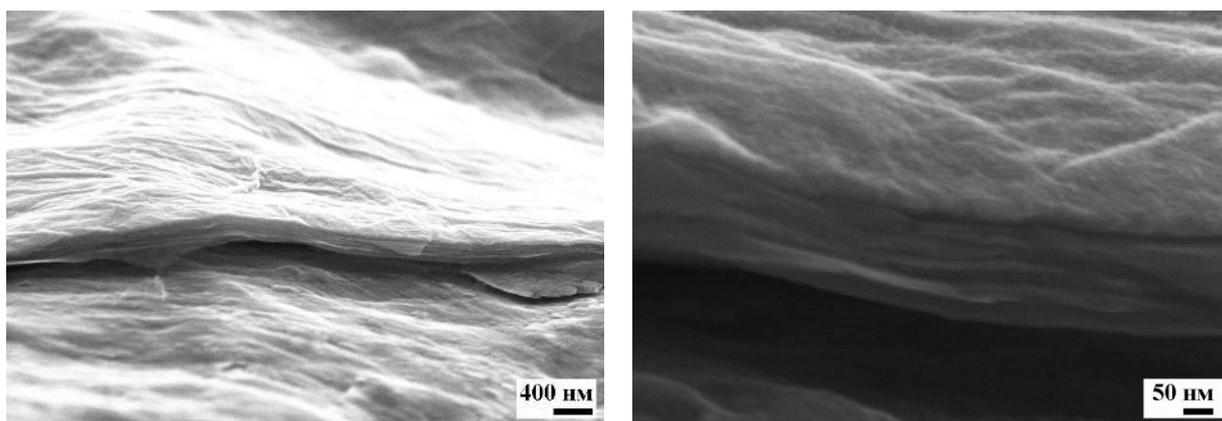
Рисунок 67 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности покрытия алюминия на оксиде графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 10 мм/с. а) увеличение 100000 крат; б) увеличение 300000 крат



a

b

Рисунок 68 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности покрытия алюминия на оксиде графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 5 мм/с. а) увеличение 50000 крат; б) увеличение 100000 крат

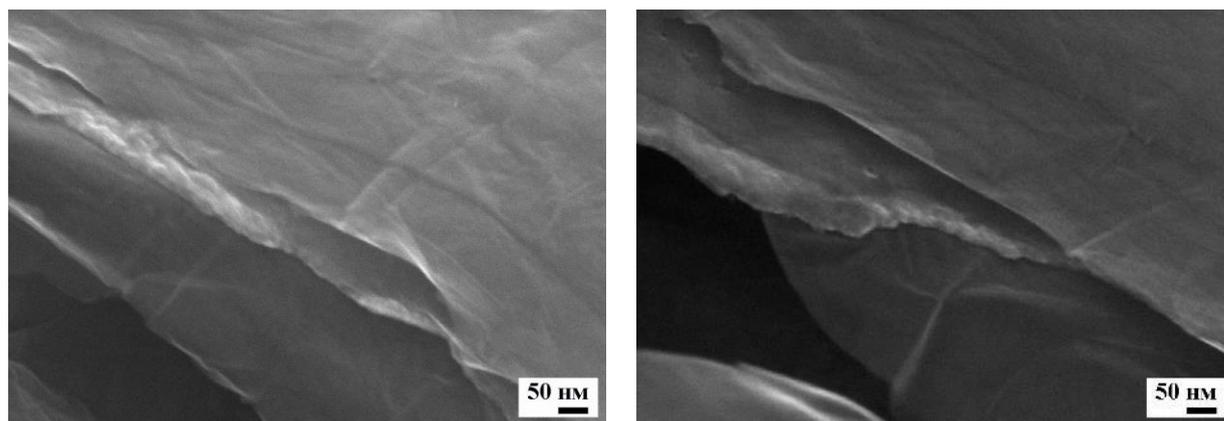


a

b

Рисунок 69 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности покрытия алюминия на оксиде графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 1 мм/с. а) увеличение 50000 крат; б) увеличение 300000 крат

Повторное погружение образца после магнетронного нанесения в дисперсию оксида графена и извлечение при скорости 10 мм/с также как и в случае исходной подложки способствовало образованию покрытия из несколькослойного оксида графена (Рисунок 70).

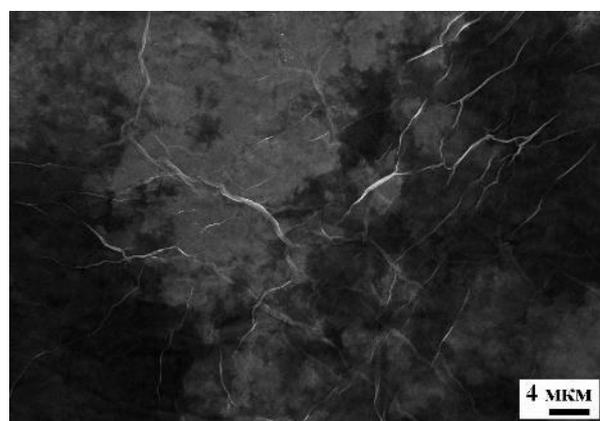


a

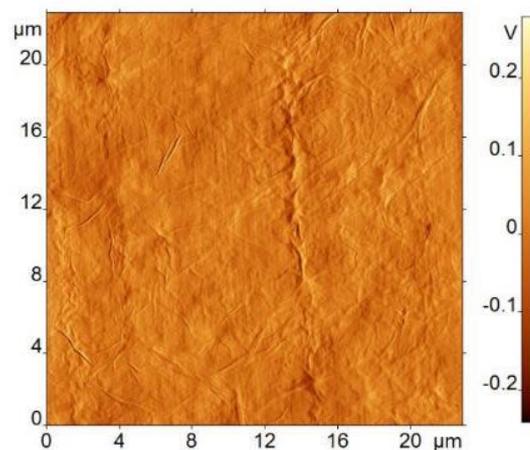
b

Рисунок 70 – СЭМ микрофотографии профиля поверхности наногетероструктурного покрытия ОГ/Al/OГ. а, б) увеличение 300000 крат

Исследование морфологии поверхности пленки из оксида графена методом сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии указывает на наличие в покрытии множества складок (Рисунок 71).



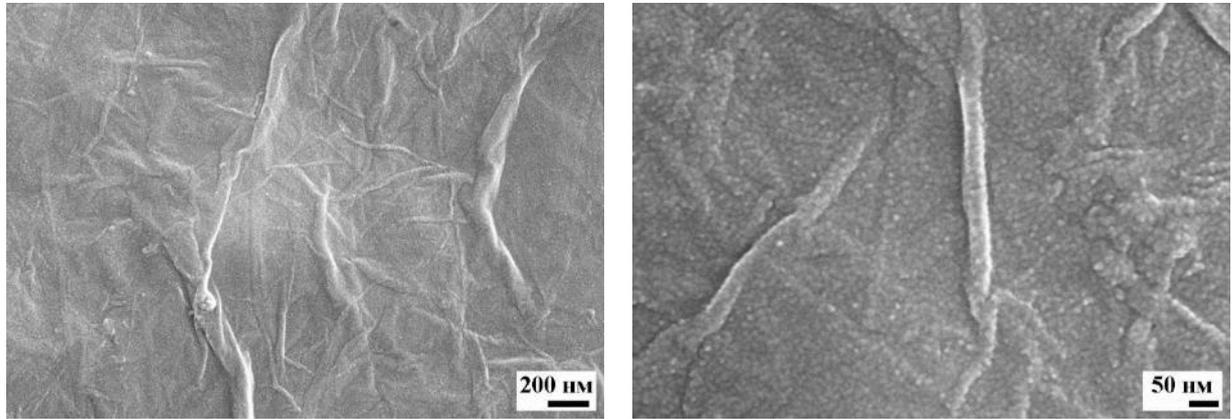
a



b

Рисунок 71 – а) СЭМ микрофотографии структуры поверхности оксида графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 1 мм/с; б) АСМ микрофотографии структуры поверхности оксида графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 1 мм/с

Но особенно интересным является эффект повторения структуры поверхности покрытия оксида графена имеющего складки после магнетронного нанесения слоя наночастиц алюминия (Рисунок 72).



a

b

Рисунок 72 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности оксида графена полученного при скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ 1 мм/с. а) увеличение 50000 крат; б) увеличение 300000 крат

4.4.2 Выводы

Установлена принципиальная возможность создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/ОГ путем чередования методики dip coating для нанесения оксида графена и магнетронного напыления для нанесения слоев алюминия;

Установлена зависимость толщины образующегося покрытия оксида графена от скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ;

Выявлен эффект повторения структуры поверхности покрытия оксида графена слоем наночастиц алюминия.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА 3D МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДИСПЕРСИИ ОКСИДА ГРАФЕНА

5.1 Микросферы, полученные из дисперсии оксида графена

5.1.1 Методика синтеза микросфер из дисперсии оксида графена

Как уже неоднократно говорилось выше, одним из преимуществ оксида графена является возможность создания материалов на его основе с различной структурой и формой путем использования различных технологических приемов. Поскольку в предыдущей главе объектом исследования выступали пленки на основе оксида графена целесообразно установить возможность создания объемных материалов на основе оксида графена.

Для синтеза полых сфер использовались вакуумное масло марки VM-1 и водная дисперсия чешуек ОГ (с концентрацией 1 мг/мл) полученная по методике представленной в главе 2. Методика синтеза включала в себя три основные стадии: 1 – капельная подача разогретого до 100°C вакуумного масла в водную дисперсию ОГ при интенсивном перемешивании до образования стабильных сферических микрокапель масла покрытых слоем оксида графена, о стабильности сохранения формы микрокапель можно было судить по прекращении интенсивного перемешивания (сферические микрокапли сохраняя свою форму поднимались в верхнюю часть дисперсии ОГ); 2 – образованные на стадии 1 сферические микрокапли масла покрытые слоем оксида графена с помощью стеклянной пипетки переносились в вакуумное масло, где при интенсивном перемешивании производился нагрев до 200°C с целью термического восстановления оксида графена; 3 – отмывка сфер из восстановленного оксида графена путем кипячения в гексане.

5.1.2 Исследование физико-химических свойств полых сфер

Графеновые сферы представляли собой границу раздела двух несмешивающихся жидкостей, в данном случае масла – находящегося внутри графеновой сферы и водной дисперсии ОГ – расположенной снаружи графеновой сферы (Рисунок 73). Сферическая форма образовывалась в результате

покапельного введения масла и высокой скорости перемешивания водной дисперсии ОГ. При этом, по завершении перемешивания, сферы сохраняли свою форму, т. к. при капельном введении разогретого до 100°C масла происходило частичное восстановление чешуек оксида графена и их сшивание в относительно прочную оболочку масляной капли. В ходе проведения эксперимента было установлено, что с увеличением скорости перемешивания дисперсии ОГ во время введения разогретого до 100°C масла уменьшается размер образующихся капель, а соответственно и размер графеновых капсул (Рисунок 73 а, б). Также установлено, что введение в дисперсию ОГ масла с температурой 150 °С приводит к изменению объемной структуры графеновой капсулы (Рисунок 73 с).

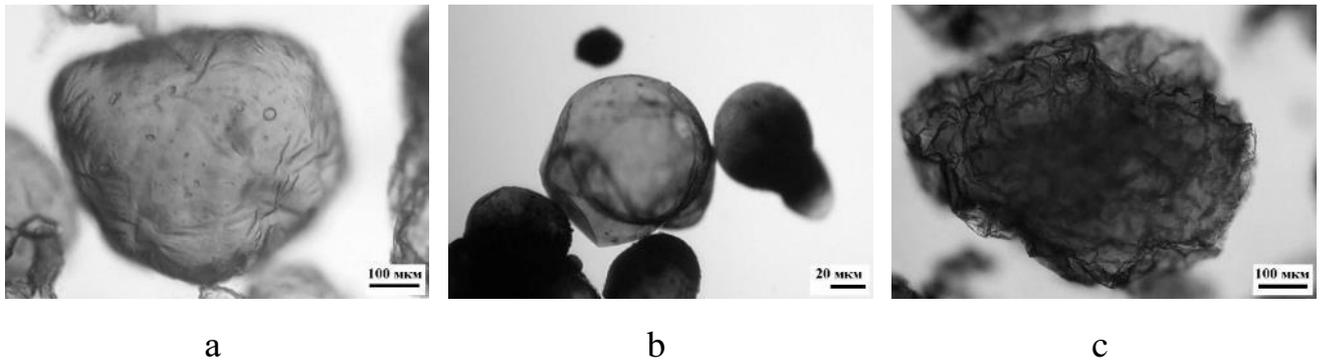
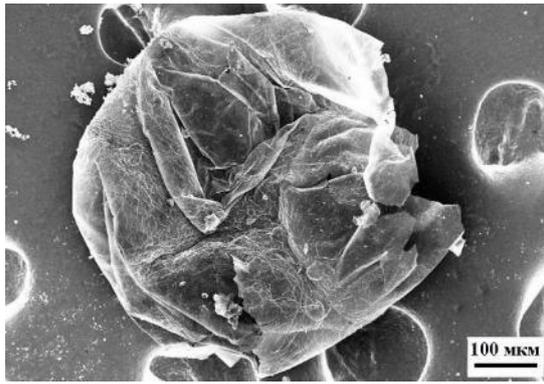
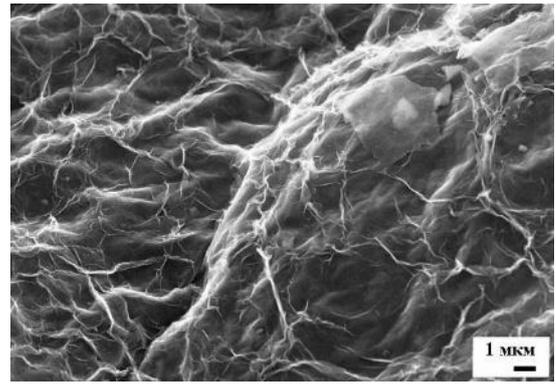


Рисунок 73 – Микрофотографии оптической цифровой микроскопии сфер из оксида графена после первой стадии синтеза. а) при температуре масла 100°C и перемешивании 50 об/мин; б) при температуре масла 100°C и перемешивании 100 об/мин; с) при температуре масла 150°C и перемешивании 50 об/мин

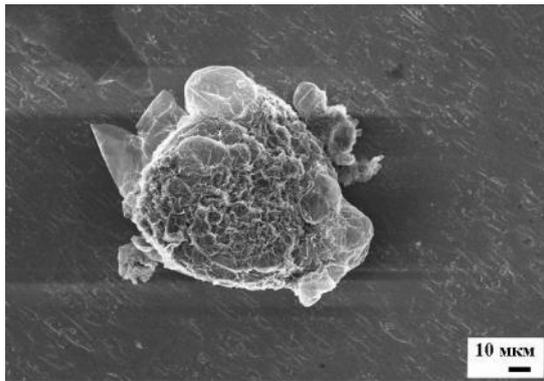
Из результатов сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 74) видно, что морфология поверхности образованных капсул из частично восстановленного ОГ представляет собой слои плотноупакованных чешуек оксида графена. Однако на некоторых участках встречаются отдельно находящиеся графеновые чешуйки. Образцы, полученные при введении масла разогретого до 150°C приобретают более развитую поверхностную структуру (Рисунок 74 с, d).



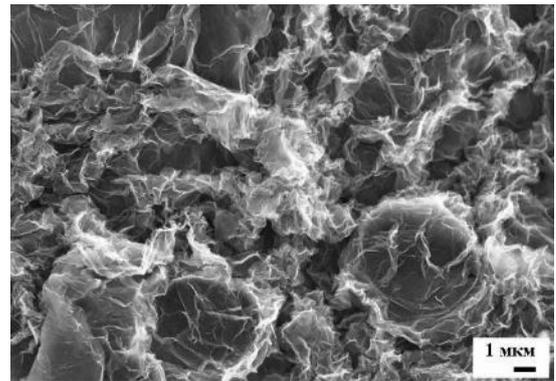
a



b



c



d

Рисунок 74 – СЭМ микрофотографии морфологии поверхности сфер из оксида графена: a, b) при введении масла, разогретого до температуры 100°C ; c, d) при введении масла, разогретого до температуры 150°C

После переноса образованных капсул в вакуумное масло с последующим нагревом до 200°C происходит восстановление оксида графена в результате которого целостность оболочек нарушается (Рисунок 75 a, b), что возможно связано с вскипанием остаточных количеств воды. Исследование сфер из восстановленного оксида графена методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 75 c), демонстрирует сохранение морфологии поверхности в сравнении с образцами сфер из частично восстановленного оксида графена.

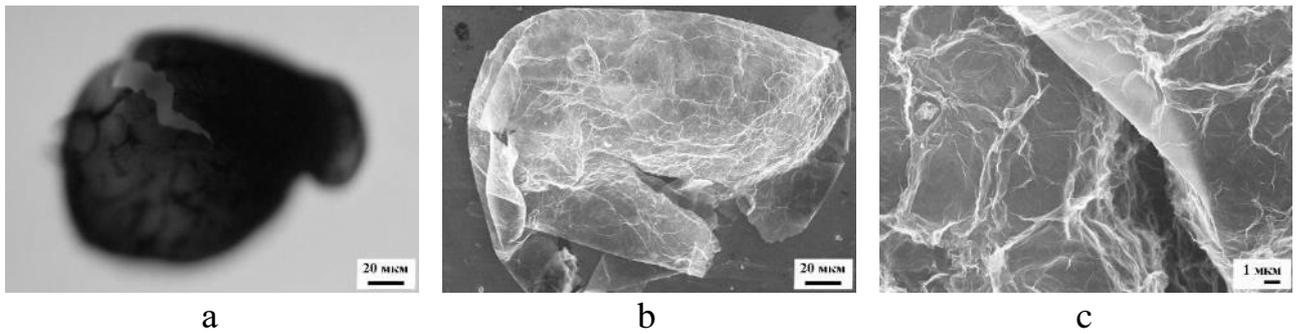


Рисунок 75 – а) микрофотографии оптической цифровой микроскопии сфер из оксида графена после второй стадии синтеза; b, c) СЭМ микрофотографии сфер из оксида графена после второй стадии синтеза

Анализ опытных образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния указывает на то, что спектры исследуемых образцов (рисунок 76) на всех стадиях обработки содержат основные полосы КРС, присущие материалам на основе углерода – D при 1338 см^{-1} и G при 1582 см^{-1} , свидетельствующие о присутствии в материале сфер связей углерода различной структуры как sp^2 -, так и sp^3 -гибридизации.

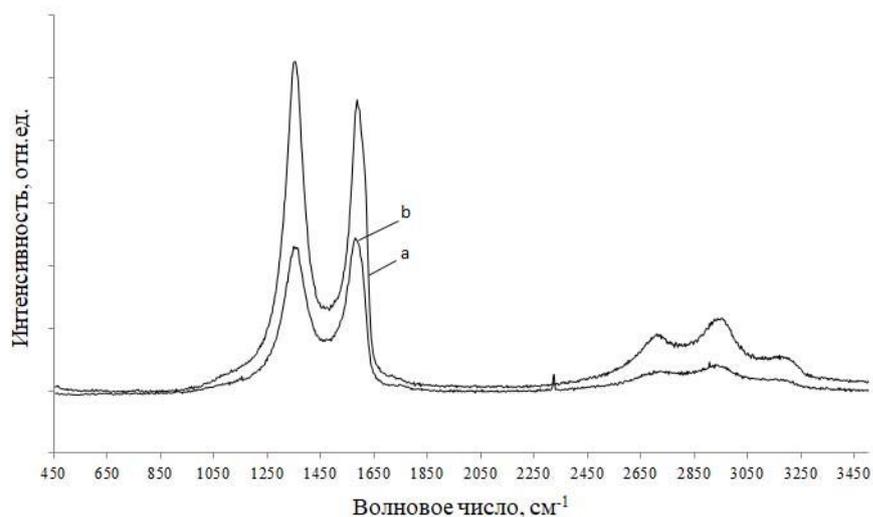


Рисунок 76 – Результаты исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света: а) спектр КРС для образцов сфер из оксида графена после первой стадии процесса; б) спектр КРС для образцов сфер из оксида графена после второй стадии процесса

По оценке соотношения I_D/I_G можно утверждать, что сферы образованные на первой стадии процесса ($I_D/I_G=1,31$) представляют собой многослойную разупорядоченную структуру. В спектрах образцов после термической обработки в сравнении с образцами после первой стадии получения, отношение I_D/I_G изменилось и составило 1,05.

5.1.3 Выводы

Разработана методика получения полых сфер из восстановленного оксида графена.

Установлено, что в зависимости от скорости подачи и температуры масла, скорости перемешивания дисперсии оксида графена возможно изменять диаметр и объемную структуру образующихся сфер, условия термической обработки позволяют изменять степень восстановления оксида графена.

5.2 Аэрогели, полученные из дисперсии оксида графена

5.2.1 Методика получения аэрогелей из оксида графена

Для создания аэрогелей, высококонцентрированную дисперсию оксида графена полученную по методике, описанной в главе 2, наносили на поверхность предварительно взвешенной на аналитических весах алюминиевой фольги (марки А5). Нанесение слоя гидрогеля производили при помощи аппарата намазки электродов химических источников тока (Рисунок 77), способный равномерно наносить слой используемого материала заданной толщины (от 10 до 5000 мкм). Далее гидрогель, нанесенный на алюминиевую фольгу, переносился в морозильную камеру, где при температуре -80°C производилась шоковая заморозка в течение 5 минут, в результате которой происходила кристаллизация содержащейся в гидрогеле воды. Здесь стоит отметить, что гидрогель наносился на алюминиевую фольгу, расположенную на стеклянной подложке, на которой в последующем производился перенос образцов в морозильную камеру, где в свою очередь, они перекладывались со стеклянной подложки на охлажденную металлическую. Следующим этапом замороженные образцы, размещенные на охлажденной металлической подложке, подвергались вакуумной сушке (10^{-5} Па) в

течение 3 часов. Таким образом испарение воды из гидрогеля производилось из твердого состояния в парообразное (сублимационная сушка), в результате чего образовывался пенообразный остов из оксида графена (Рисунок 78). Высушенные образцы вновь взвешивались на аналитических весах и далее по разнице значений масс алюминиевого токовода (подложки) и высушенного образца вычислялась масса нанесенного слоя оксида графена.



Рисунок 77 – Аппарата для намазки электродов химических источников тока

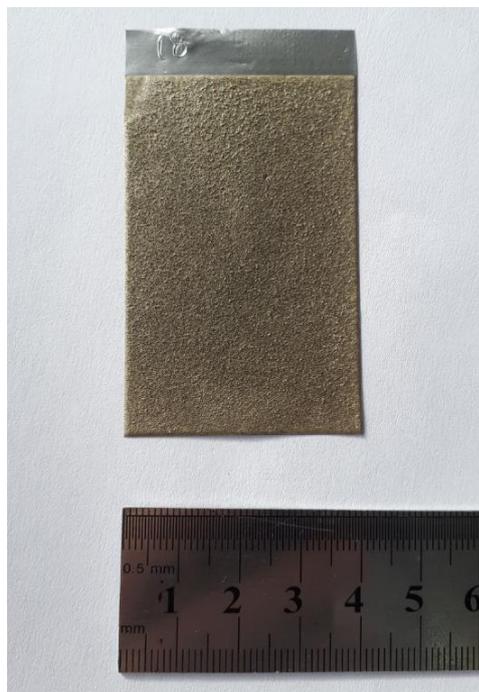
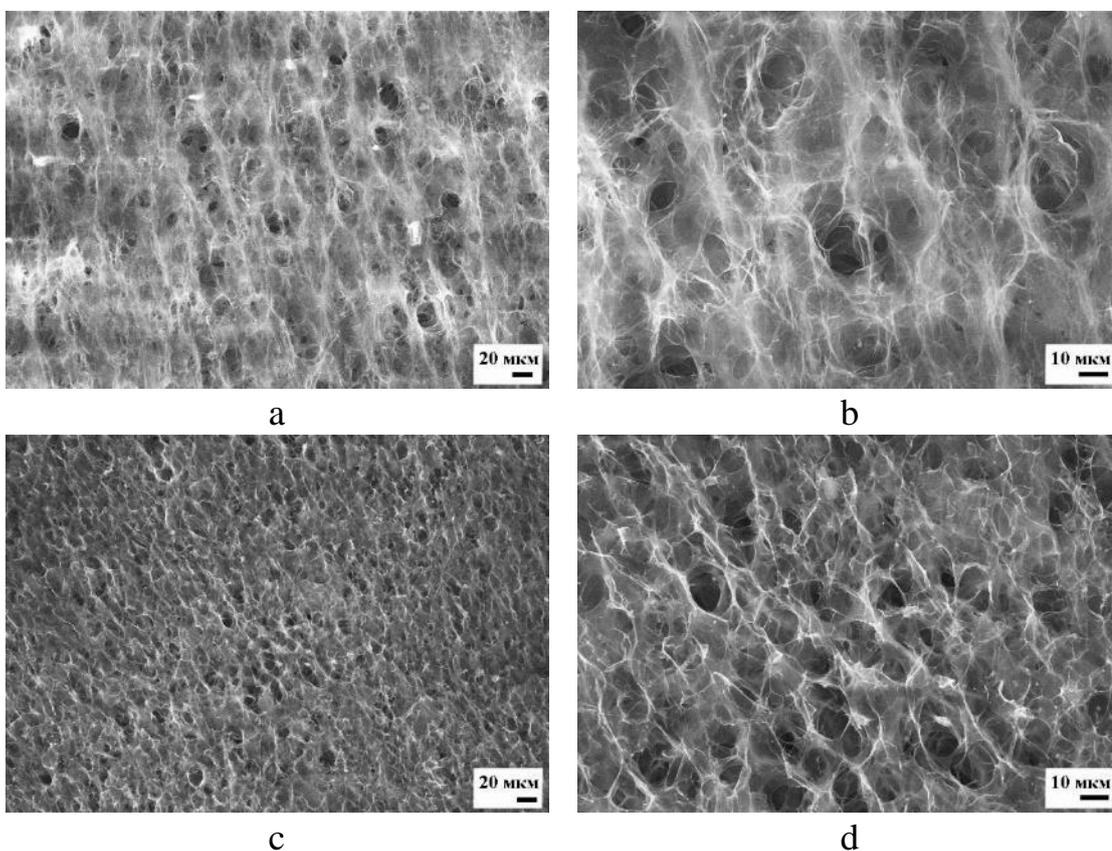


Рисунок 78 – Электрод из оксида графена

5.2.2 Влияние содержания ОГ в гидрогеле на пористую структуру аэрогелей

Для решения поставленной в данной главе задачи, а именно установления влияния содержания ОГ в гидрогеле на структуру формируемых аэрогелей, по методике представленной выше из дисперсий ОГ были получены гидрогели с содержанием ОГ 2% масс., которые с целью эксперимента последовательно разбавлялись деионизованной водой до концентрации ОГ в гидрогеле 1,2 % масс. таким образом были получены гидрогели с содержанием ОГ 2%, 1,8%, 1,6%, 1,4%, 1,2%. Определение содержания ОГ в гидрогелях производилось по методике описанной в главе 2. Из полученных с различным содержанием ОГ гидрогелей были изготовлены образцы пористых электродов (по методике описанной выше) структура которых была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 79), для анализа равномерности структуры, образцы исследовались как с фронтальной так и с тыльной плоскостей. Площадь поверхности была определена методом сорбции и капиллярной конденсации азота.



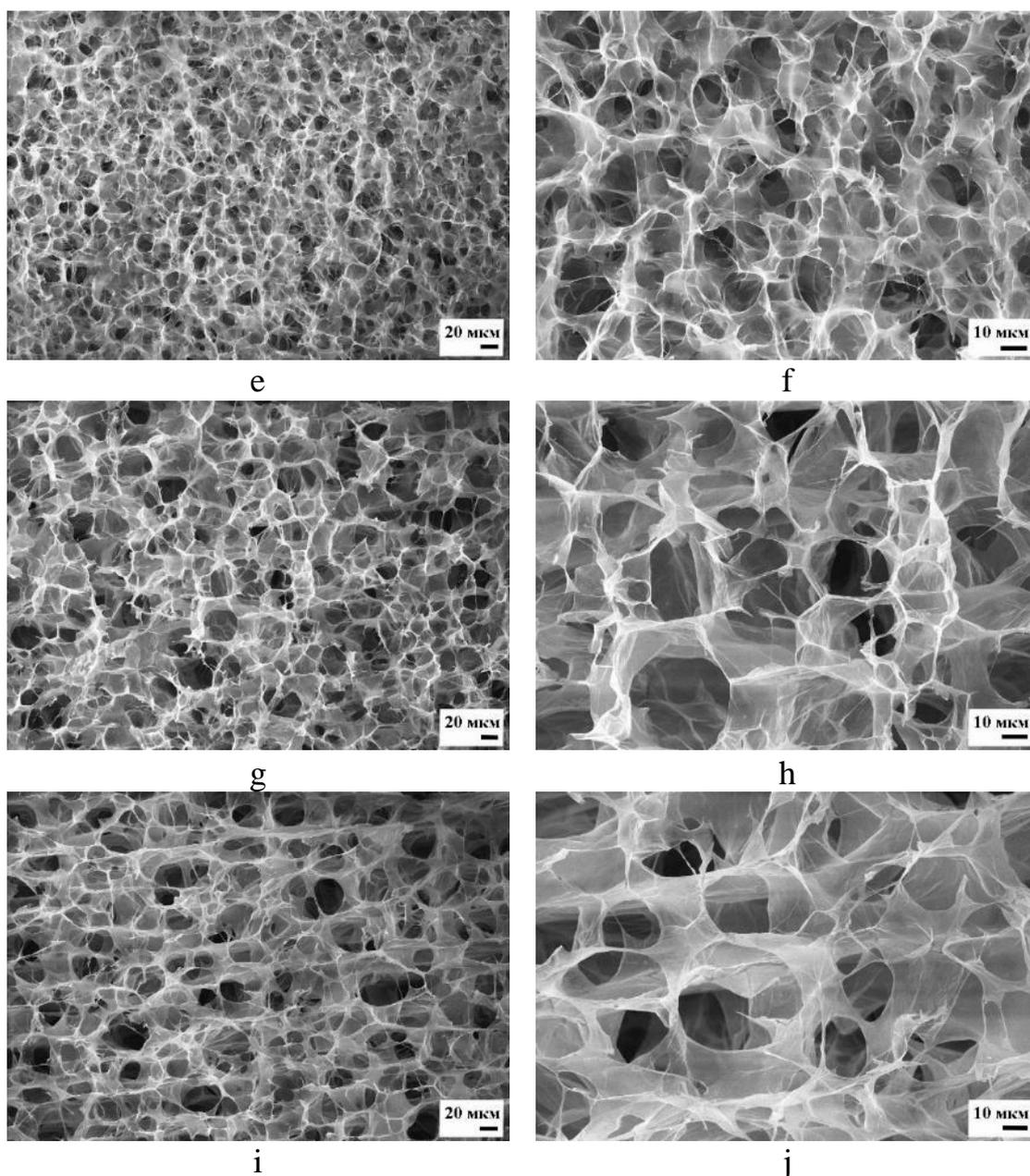


Рисунок 79 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности аэрогелей полученных из гидроелей ОГ с различной концентрацией: а, б) концентрация ОГ 2% масс.; с, д) концентрация ОГ 1,8% масс.; е, ф) концентрация ОГ 1,6% масс.; г, h) концентрация ОГ 1,4% масс.; и, j) концентрация ОГ 1,2% масс

На основе результатов анализа методом БЭТ было установлено, что площадь поверхности аэрогелей изменяется пропорционально изменению содержания ОГ в гидрогеле и составила от 15 м²/г для концентрации 2% масс. до 26 м²/г для концентрации 1,2% масс (Таблица 10).

Таблица 10 – Значения площади поверхности аэрогелей

Содержание ОГ в гидрогеле, % масс.	Пористость, %	Площадь поверхности, м ² /г	Диаметр пор, мкм
2	93,2	15,34	20-50
1,8	94,4	17,22	20-35
1,6	95,6	20,50	10-12
1,4	96,7	22,63	8-10
1,2	98	26,66	<8

5.2.3 Выводы

Определено, что структура аэрогелей полученных из гидрогеля ОГ, представляет собой сообщающиеся поры открытого типа.

Установлено, что снижение содержания ОГ в гидрогеле приводит к увеличению площади поверхности аэрогелей с 15,34 м²/г до 26,66 м²/г.

Определено изменение диаметра пор для аэрогелей полученных из гидрогелей с различным содержанием ОГ: например для аэрогелей полученных из гидрогеля с содержанием ОГ 2 % масс. диаметр пор составил 20-50 мкм, для аэрогелей полученных из гидрогеля с содержанием ОГ 1,8 % масс. диаметр пор составил 20-35 мкм, для аэрогелей полученных из гидрогеля с содержанием ОГ 1,6 % масс. диаметр пор составил 10-12 мкм, для аэрогелей полученных из гидрогеля с содержанием ОГ 1,4 % масс. диаметр пор составил 8-10 мкм а для аэрогелей полученных из гидрогеля с содержанием ОГ 1,2 % масс. диаметр пор составил менее 8 мкм.

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

6.1 Исследование возможности модификации порошкообразного катодного материала литий-ионного аккумулятора состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) путем нанесения на поверхность частиц покрытия из восстановленного оксида графена

Целью данной главы являлась оценка возможности модификации порошкообразного катодного материала литий-ионного аккумулятора состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ путем нанесения на поверхность частиц NMC покрытия из восстановленного оксида графена, исследование полученных материалов рядом физико-химических методов, а также сравнение результатов их электрохимических испытаний.

Методика получения покрытия из восстановленного оксида графена на поверхности частиц NMC заключалась в обработке порошкообразного катодного материала (синтез которого производился по методике представленной в главе 2) с массой навески 5 г в спиртовой дисперсии оксида графена объемом 25 мл с содержанием оксида графена 1,7 мг/мл под действием ультразвука (частота 22,4 кГц, удельная мощность 0,5–1 Вт/см³) в течении 10 минут при интенсивном перемешивании. Обработанный по вышеописанной методике катодный материал отделялся из суспензии методом декантации, после чего производилась его сушка при 90°C на протяжении 8 часов, затем производилась термообработка при 500°C в течении 3 часов со скоростью нагрева 2°C/мин в результате которой происходило термическое восстановление оксида графена. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что в сравнении с исходным образцом NMC (Рисунок 80 а, b, c), образец NMC (ВОГ) полученный путем обработки навески катодного материала в спиртовой дисперсии оксида графена имеет частичное покрытие (Рисунок 80 d, e) сквозь которое наблюдаются кристаллиты катодного материала.

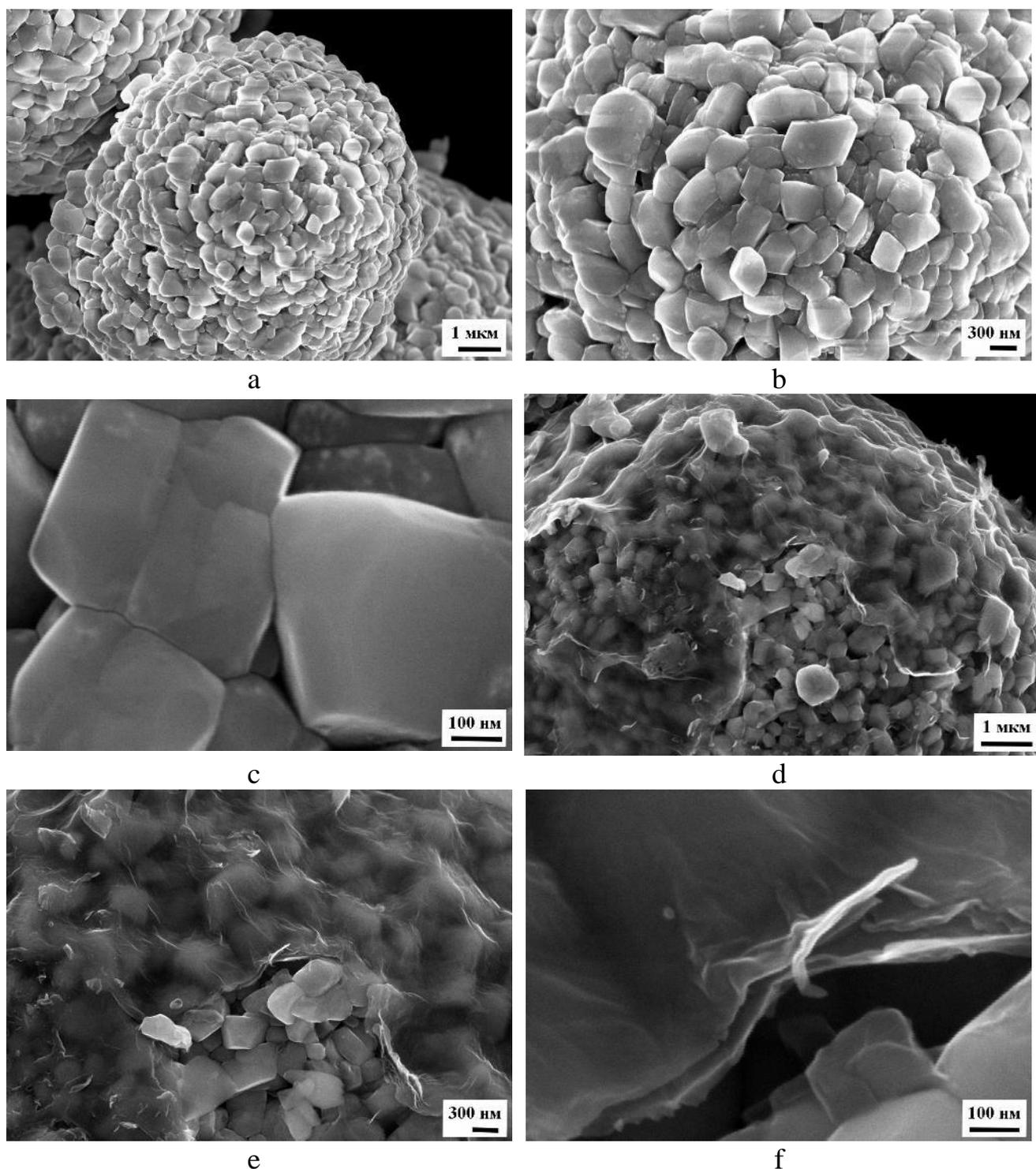


Рисунок 80 – СЭМ микрофотографии катодных материалов: а, b, с – исходный образец NMC; d, e, f – образец NMC с покрытием из восстановленного оксида графена

На Рисунке 81 представлены спектры рентгенофазового анализа исходного образца NMC и образца NMC с покрытием из восстановленного оксида графена, а также для сравнения представлен типовой спектр восстановленного оксида

графена. Все рефлексы на дифрактограмме исходного образца NMC имеют высокие значения интегральных интенсивностей пиков характерные для кристаллической структуры α -NaFeO₂, его структура состоит из слоев октаэдров MO₆ (M = Ni, Co, Mn) и расположенных между ними атомов лития. Рефлексы дифрактограмм исходного образца NMC и образцов, имеющих покрытие из восстановленного оксида графена, полностью совпадают, наблюдается различие только в снижении интенсивности пиков для образца NMC (ВОГ). Однако наличие уширенного рефлекса ($2\Theta = 25,5^\circ$) характерного для восстановленного оксида графена в образце NMC (ВОГ) обнаружить не удалось, что возможно связано с низким содержанием ВОГ в катодном материале или малослойностью что относится в РФА к рентгеноаморфным структурам.

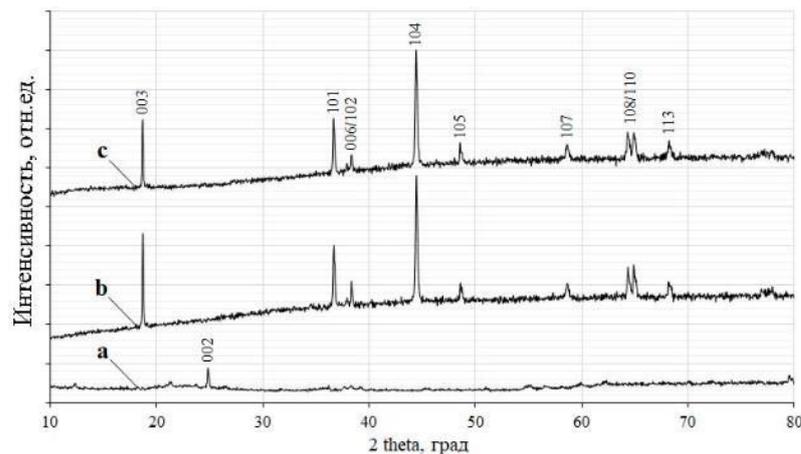


Рисунок 81 – Дифрактограммы РФА: а – образец ВОГ; б – исходный образец NMC; с – образец NMC (ВОГ)

На основе результатов электрохимических испытаний была установлена удельная емкость исходного катодного материала в 174 мАч/г при токе разряда $C/2$, при этом стабильность емкостных характеристик сохранилась на протяжении 50 циклов заряда/разряда, снижение емкости составило 6 %. Для образцов катодных материалов, покрытых слоем восстановленного оксида графена, на первых циклах заряда/разряда значения удельной емкости не превышали 120 мАч/г. При этом, наблюдалось различие электрохимических потенциалов в первых циклах

заряда/разряда (Рисунок 82), а именно, зарядная кривая в образцах, содержащих пленку из восстановленного оксида графена, имела на 0,1 В меньший потенциал (отн. литиевого электрода сравнения), чем в образце с исходным NMC, и наоборот, при разряде, образцы содержащие пленку из восстановленного оксида графена, имели на 0,01 В больший потенциал, чем исходный образец. По мере продолжения электрохимического циклирования емкость данной группы материала увеличилась, и к 50 циклу заряда/разряда составила 147 мАч/г. Увеличение емкости по мере циклирования может быть связано с электрохимическим восстановлением оксида графена и увеличением электропроводности пленки из восстановленного оксида графена, но не вполне достаточным для полноценной работы катодного материала в сравнении с исходным NMC, кроме того, возможно препятствие покрытия ВОГ для интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в структуру катодного материала из-за покрытия ВОГ.

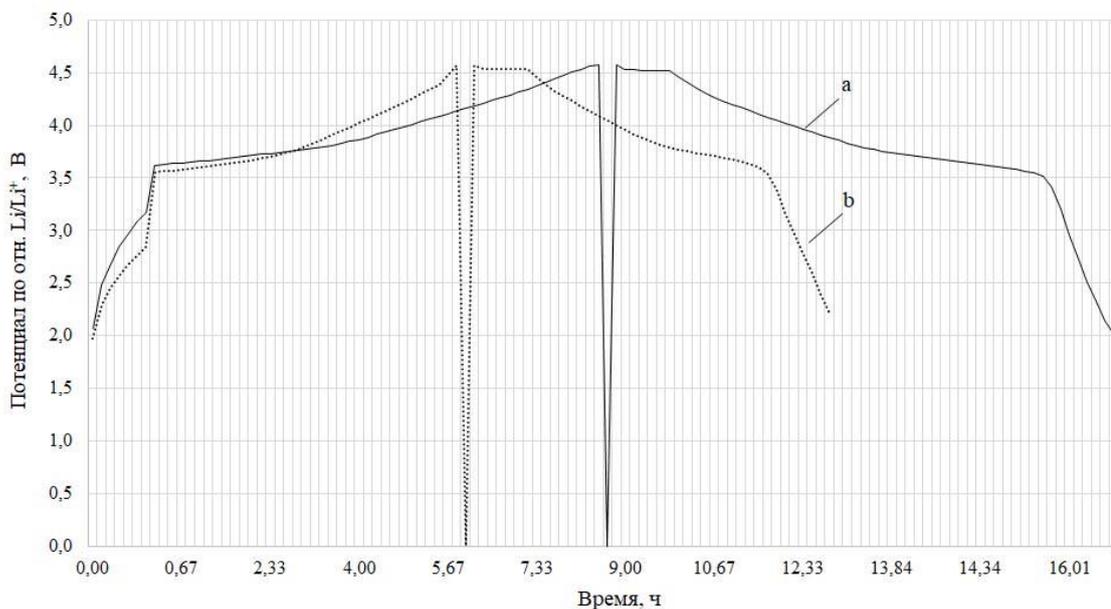


Рисунок 82 – Кривая заряда/разряда (0,1С/0,1С) опытных образцов катодов:
 а) исходный образец NMC, масса навески 0,06г, ток заряда/разряда 1,18/1,18 мА;
 б) образец, NMC (ВОГ), масса навески 0,06г, ток заряда/разряда 1,18/1,18 мА

Более наглядные отличия свойств были определены в ходе электрохимических испытаний катодных материалов с увеличивающейся

нагрузкой при разряде (Рисунок 83). Установлено, что емкость образцов NMC (ВОГ) при разряде током 2С составила 90 мАч/г, а при разряде током 5С 73 мАч/г, при той же нагрузке емкость исходных образцов не превышала 93 мАч/г при токе разряда 2С и 65 мАч/г при токе разряда 5С.

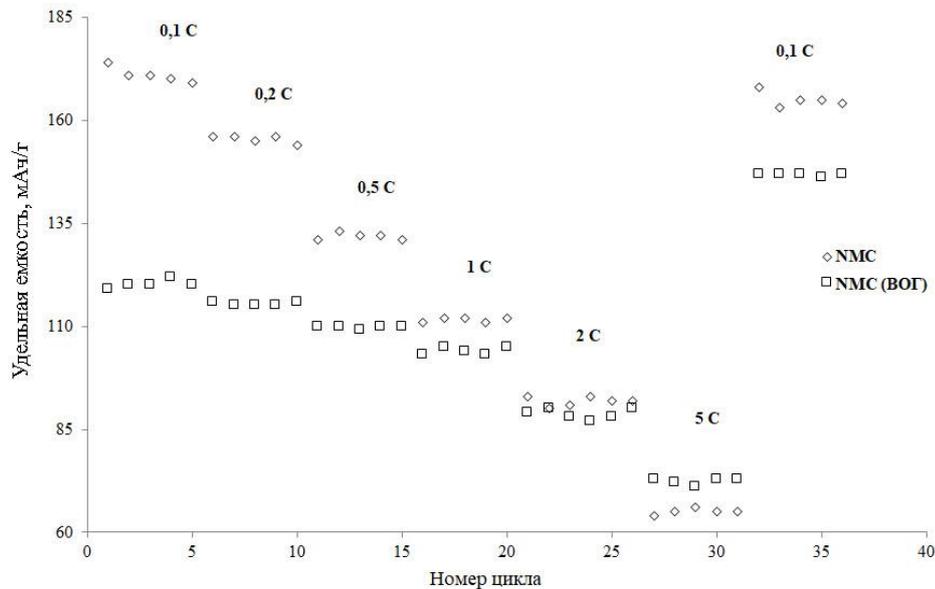


Рисунок 83 – Зависимость удельной разрядной емкости NMC и NMC (ВОГ) от тока циклирования и номера цикла

6.1.1 Выводы

Установлена возможность модификации катодного материала состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ тонкопленочным покрытием из восстановленного оксида графена полученным путем обработки порошкообразного катодного материала в спиртовой дисперсии оксида графена с последующей высокотемпературной обработкой.

Определены основные емкостные характеристики модифицированных катодных материалов, демонстрирующие в сравнении с исходным NMC увеличение разрядной емкости при токах разряда в 5С, а именно 73 мАч/г в отличие от значений емкости не модифицированного катодного материала (65 мАч/г) при аналогичной нагрузке.

Определено, что в слаботочных режимах работы катодный материал, содержащий покрытие из восстановленного оксида графена, продемонстрировал меньшие значения емкости (не более 147 мАч/г) в сравнении с катодным материалом (174 мАч/г) не имеющим подобного покрытия. Данный факт возможно связан с относительно высоким электрическим сопротивлением покрытия ВОГ, но также имеется предположение о препятствии покрытия ВОГ для обратимой интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в структуру катодного материала при электрохимическом циклировании.

6.2 Исследование оксида графена в качестве ингибитора коррозии алюминиевого токовода литий-ионного аккумулятора

Производство литий-ионных аккумуляторов является одним из самых высокотехнологичных, поскольку от степени чистоты и уровня предварительной подготовки используемых материалов, условий влаго- и пылезащиты при сборке, режимов формования SEI (solid-electrolyte interphase) в первых циклах заряда/разряда зависят основные эксплуатационные характеристики – емкость, мощность, циклический ресурс.

Например, одним из важнейших параметров обозначающих длительность работы ЛИА является наличие влаги. Так, содержание воды в электролите ЛИА на уровне нескольких десятков ppm (parts per million) может привести к значительному саморазряду и ухудшению эксплуатационных характеристик элемента, в связи с тем, что используемые при изготовлении электролитов соли лития состава LiPF_6 или LiBF_4 в присутствии влаги претерпевают гидролиз:



Продукты которого, являются очень активными коррозионными агентами по отношению к алюминию – применяемому в качестве токового коллектора катода ЛИА. В ходе гидролиза может образовываться токсичный газ фосфорил фторид POF_3 , который также вызывает коррозию алюминия. Осушение раствора электролита, способно полностью исключить описанные выше негативные

последствия, однако не всегда удастся избежать наличия следовых количеств влаги, таким образом, остается актуальным вопрос создания коррозионной защиты на поверхности алюминиевого токового коллектора. Причем, защитный слой, кроме основной функции – предотвращение коррозии, должен соответствовать ряду дополнительных требований: низкое удельное сопротивление необходимое для обеспечения электрического контакта между катодной массой и токовым коллектором; достаточный уровень адгезии как к алюминиевому тоководу так и к катодной массе.

Коррозионностойкое покрытие алюминиевого токоотвода представляло собой пленку восстановленного оксида графена (ВОГ), полученную путем аэрозольного нанесения спиртовой дисперсии оксида графена (ОГ) с концентрацией в 1,5 мг/мл.

Толщина пленки ОГ на поверхности алюминиевой фольги задавалась количеством напылений (проходов аэрографа во время нанесения), для эксперимента были подготовлены образцы с 10, 20 и 30 напылениями. Далее на поверхность ОГ наносился катодный электроактивный материал (по методике описанной в главе 2), представляющий собой вязкую пасту, содержащую по массе: 85% $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, 5% электропроводной добавки в виде сажи и 10% предварительно растворенного в N-метилпирролидоне поливинилиденфторида в качестве связующего. После нанесения катодного электроактивного материала, образцы обрабатывались при температуре 80°C в течении 1 часа, затем производилась вырубка электродов (15×27,5 мм) с их последующей вакуумной термообработкой при 120°C в течении 12 часов, в результате которой происходило восстановление пленки оксида графена. Для сравнения полученных экспериментальных данных, также были изготовлены катоды без графенового покрытия.

На Рисунке 84 приведены микрофотографии структуры поверхности алюминиевой фольги до и после нанесения оксида графена. Как видно из представленных данных, исходная поверхность алюминиевой фольги имеет некоторые включения и дефекты. После 10 напылений ОГ поверхность

обрабатываемого токоотвода покрывается частично, причем покрытые участки имеют продолговатую форму шириной 1-3 мкм и длиной до 50 мкм. Образующая форма участков покрытия связана, по всей видимости, с агломерацией чешуек ОГ при попадании и испарении капли спиртовой дисперсии на поверхность алюминиевой фольги во время аэрозольного нанесения. После 20 проходов аэрографа образуется сплошной слой ОГ, видны участки покрытия обволакивающего поверхностные дефекты и включения алюминиевой фольги. После 30 проходов образуется плотная пленка оксида графена.

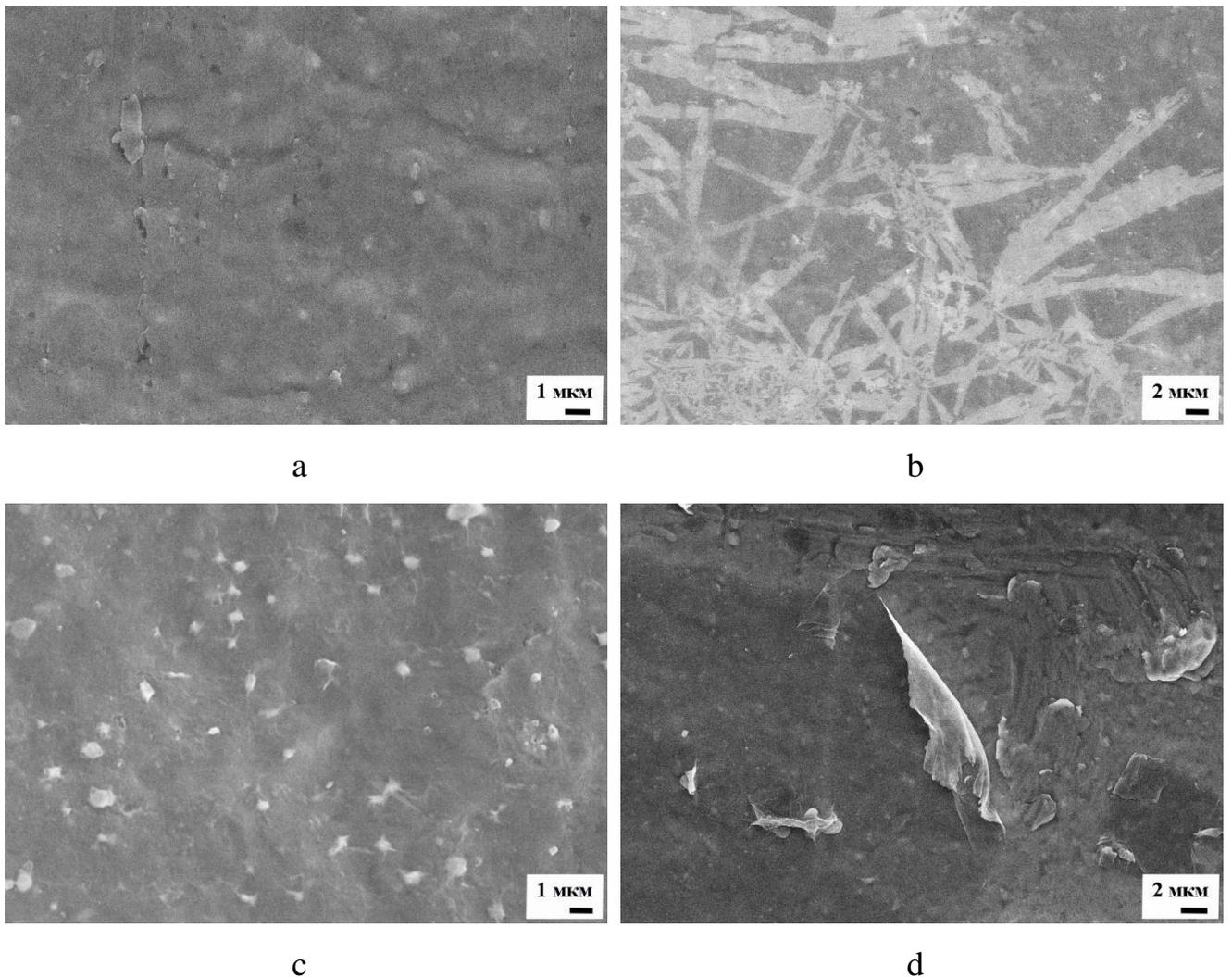


Рисунок 84 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности алюминиевой фольги: а) исходный образец; б) образец после 10 напылений ОГ; в) образец после 20 напылений ОГ; г) образец после 30 напылений ОГ

Степень восстановления пленок ОГ была исследована методом комбинационного рассеяния света, для чего были подготовлены образцы алюминиевой фольги после 20 напылений ОГ. С целью имитации процесса сушки катода, для отдельных исследуемых образцов была произведена вакуумная термообработка при 120°C в течение 12 часов. Согласно представленным данным в спектрах КРС присутствуют G-полосы в области 1590 см⁻¹, которые характеризуют колебания системы sp² углеродных связей (Рисунок 85). В спектре термически обработанного оксида графена появляется синглетный высокоинтенсивный пик 2D-полосы в области 2700 см⁻¹, свидетельствующий об образовании графена, содержащего в своей структуре несколько графеновых слоев. Необходимо также отметить, что при термической обработке оксида графена уменьшается дефектность графеновой структуры, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности D-полосы в области 1350 см⁻¹.

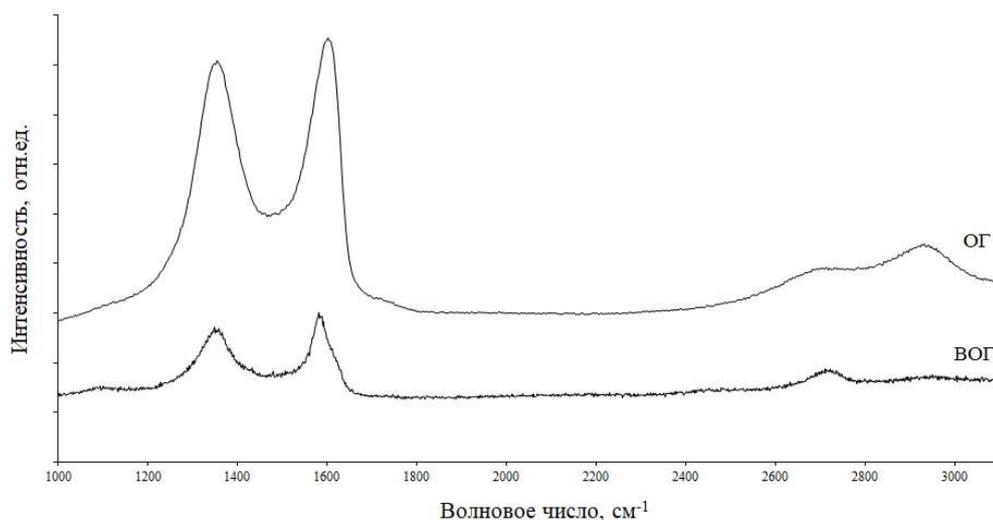


Рисунок 85 – Спектры КРС оксида графена и восстановленного оксида графена на поверхности алюминиевой фольги

Об образовании ВОГ свидетельствуют дифрактограммы представленные на Рисунке 86, при детальном рассмотрении которых можно идентифицировать уширенный рефлекс в области 11-13° 2theta (Рисунок 86а) соответствующий оксиду графена, а также малоинтенсивный уширенный пик в области 26,5-26,7°

2theta (рисунок 86b), говорящий о наличии малослойного ВОГ, при этом рефлексы характерные окисленным состояниям отсутствуют. Таким образом термическая обработка при 120°C в течение 12 часов приводит к восстановлению оксида графена. Полученные результаты согласуются с результатами работы [138], согласно которым, большая часть кислородсодержащих функциональных групп может быть удалена длительным отжигом при температуре 200°C в среде аргона, авторами было установлено, что после отжига в течение 6 часов по результатам ИК спектроскопии пики соответствующие эпоксидным и карбоксильным группам существенно уменьшились, а пик для гидроксильных групп полностью исчез.

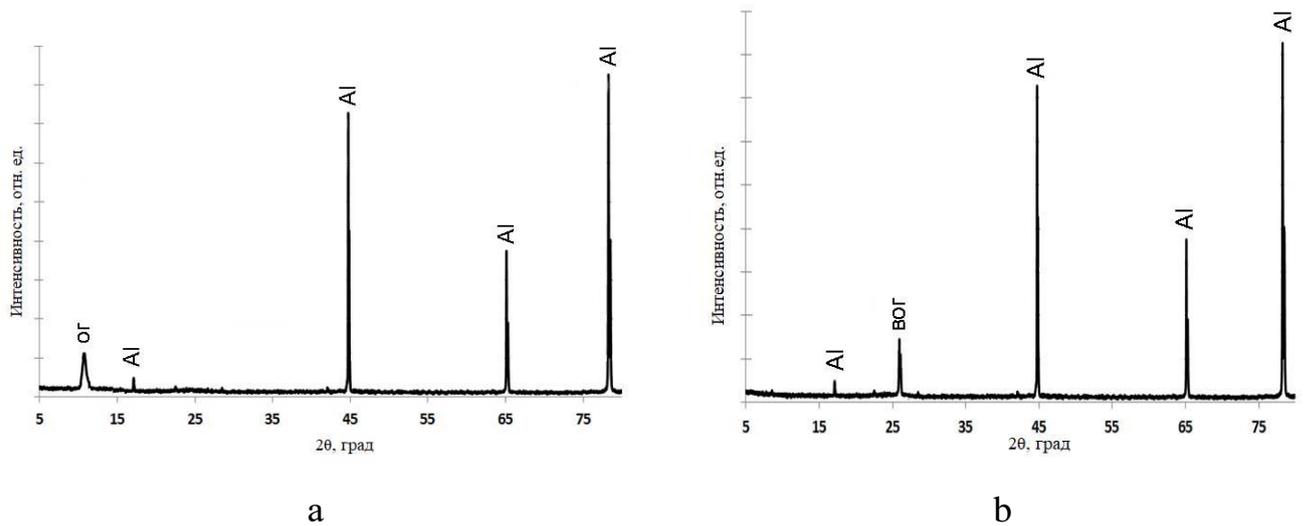


Рисунок 86 – Дифрактограммы алюминиевой фольги покрытой 20 слоями ВОГ: а – образец до термообработки; б – образец после термообработки

Электрохимические исследования продемонстрировали значительные отличия в характеристиках между образцами, покрытыми и не покрытыми ВОГ. Образец, содержащий ВОГ после 20 нанесений, продемонстрировал значительное уменьшение протекания фарадеевских процессов. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что зарядная кривая в образцах содержащих пленку ВОГ толщиной в 20 и 30 слоев имела на 0,02 В меньший потенциал по отношению к литию чем в образце с исходным алюминием, и наоборот при разряде, образцы содержащие пленку оксида графена толщиной в 20 и 30 слоев имели на 0,11 В больший потенциал по отношению к литию чем образец с исходным

алюминием, что указывает на большее значение разрядной емкости в образцах с ВОГ (рисунок 87). Образец, содержащий пленку ВОГ после 10 напылений, имел зарядно-разрядные кривые практически идентичные образцу с исходным алюминием, что связано с частичным покрытием токового коллектора слоем ВОГ и соответственно взаимодействием коррозионных агентов с алюминиевым коллектором тока. В ходе циклирования, для образцов после 20 и 30 напылений ВОГ наблюдалась более стабильная работа катодного материала 163-169 мАч/г, в случае использования исходной алюминиевой фольги в качестве токовода емкость катодного материала составила 144-152 мАч/г. По окончании электрохимического циклирования, отслоения катодной массы от подложки не наблюдалось, что говорит о достаточной адгезии ВОГ как к коллектору тока, так и к катодной массе.

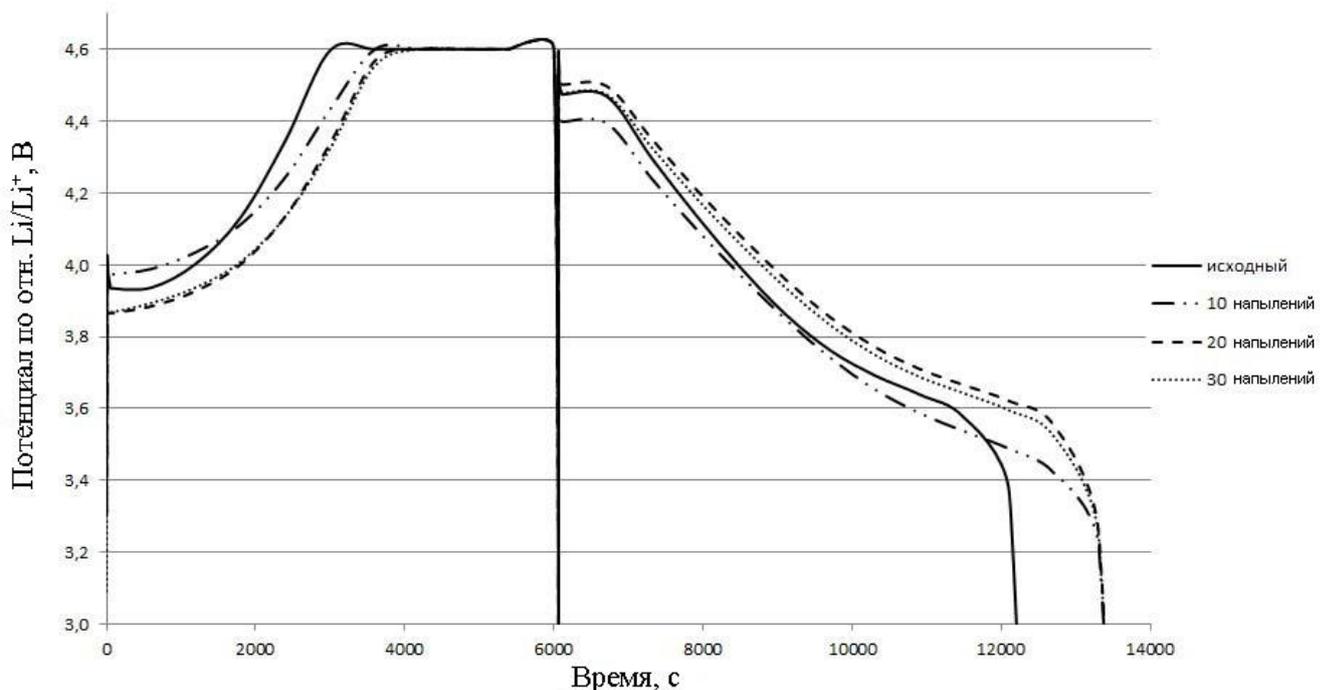


Рисунок 87 – Кривые заряда-разряда опытных образцов катодов на алюминиевых подложках, покрытых различным количеством ВОГ. Количество слоев (напылений) ВОГ указано на рисунке

6.2.1 Выводы

По результатам работ определено, определено, что пленка из восстановленного оксида графена на поверхности токового коллектора катода

литий-ионного аккумулятора способствует снижению взаимодействия коррозионных агентов, что способствует улучшению циклического ресурса и емкостных характеристик катода литий-ионного аккумулятора.

6.3 Исследование возможности применения полых сфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора

Цель данной главы заключалась в оценке возможности применения полых сфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, для чего были получены объемные графеновые структуры в виде полых сфер по методике представленной в главе 5.

По результатам электрохимического циклирования была установлена удельная емкость материала в 185 мАч/г при токе разряда $C/5$, при этом стабильность емкостных характеристик сохранилась на протяжении 50 циклов (Рисунок 88a). Анализ зарядно-разрядных кривых (Рисунок 88b) показывает, что на начальном этапе циклирования происходит уменьшение поляризации электродов, что может быть связано с электрохимическим восстановлением оксида графена и увеличением электропроводности материала. Так же в ходе циклических испытаний было установлено, что в первых шести циклах разрядная емкость исследуемых образцов составила от 245 до 200 мАч/г, что по всей видимости связано с образованием пассивной пленки (SEI) на электродах. Исходя из полученных относительно низких значений удельной емкости, например в сравнении с графитом, теоретическая удельная емкость которого составляет 372 мАч/г [347], можно сделать вывод о более высокой ориентации слоев восстановленного оксида графена, поскольку известно, что с увеличением степени разупорядоченности углеродного материала увеличивается его удельная емкость. Можно также предположить, что низкие значения удельной емкости связаны с высоким электрическим сопротивлением материала из-за недостаточного уровня восстановленности оксида графена.

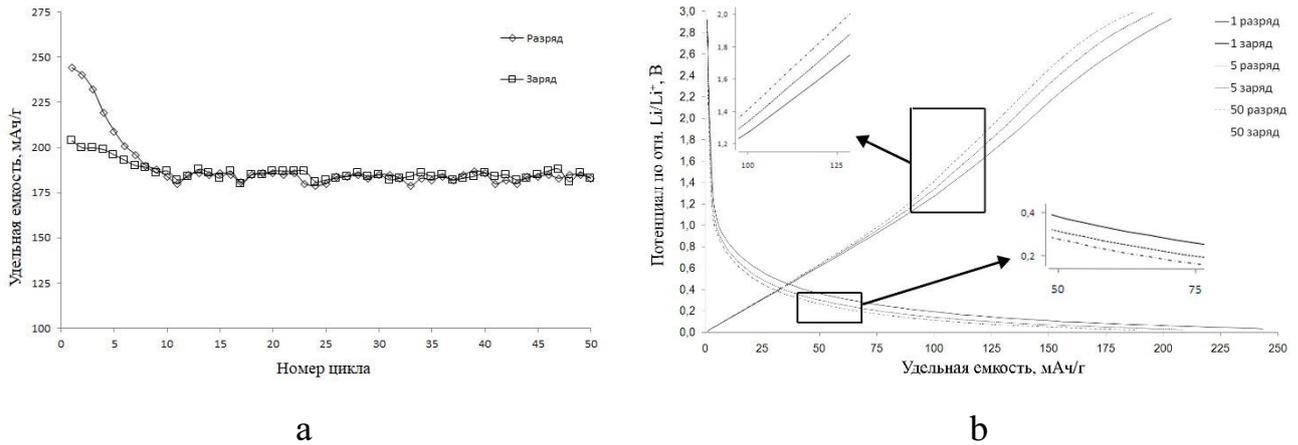


Рисунок 88 – а) результаты циклирования анодного материала на основе сфер из восстановленного оксида графена; б) кривые заряда/разряда (1C/0,5C) анодного материала на основе сфер из восстановленного оксида графена

6.3.1 Выводы

Установлена возможность применения полых сфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, обладающего удельной емкостью 185 мАч с сохранением емкостных характеристик на протяжении 50 циклов заряда/разряда.

6.4 Исследование возможности использования оксида графена в форме пленки, порошка, аэрогеля в качестве электроактивного материала литиевого химического источника тока

По результатам полученным в предыдущих главах, а именно при исследовании восстановленного оксида графена в качестве катодного и анодного материалов литий-ионного аккумулятора было установлено, что в общем виде поведение восстановленного оксид графена в случае использования в качестве катодного или анодного материала литий-ионного аккумулятора сравнимо с характеристиками широко применяемых в источниках тока графитов но с характерным отличием, а именно, например в случае использования восстановленного оксида графена в качестве анода ЛИА в начале циклирования емкость разряда превышала емкость заряда до 25%. В случае использования восстановленного оксида графена в катодном материале ЛИА в первых циклах

заряда/разряда наблюдалось различие в электрохимических потенциалах. Что указывает на наличие в восстановленном оксиде графена необратимой емкости расходуемой в первых циклах заряда/разряда, в связи с чем целью данной главы являлась оценка возможности использования оксида графена в качестве электроактивного материала литиевого ХИТ. Для чего были получены тонкослойные пленки (Рисунок 89) из оксида графена на поверхности алюминиевого токоотвода методом *dip coating*, а именно путем окунания и извлечения с заданной скоростью алюминиевого токоотвода в водную дисперсию оксида графена с последующей сушкой при температуре 40-50°C. Также были изготовлены электроды из порошкообразного оксида графена (рисунок 90) по методике описанной в главе 2. Третьей серией образцов были изготовлены электроды из пенообразного оксида графена по методике описанной в главе 5 (Рисунок 91). Из полученных электродов были собраны ячейки в сборно-разборных тefлоновых корпусах, ток заряда/разряда устанавливался из расчета удельной емкости равной 180 мАч/г. Зарядно-разрядные кривые образцов представлены на рисунках 92-96, электрофизические характеристики представлены в Таблице 11.

Таблица 11 – Электрофизические характеристики ОГ электродов

Форма испытываемого материала	IR до разряда, Ом	IR после разряда, Ом	<i>h</i> , мкм	Масса, г	Разрядная емкость, мАч/г
Пленка	64	36	0,1-0,6	0,01	50
Порошок	32	14	20	0,06	77
Пена	14	12	20	0,012	122

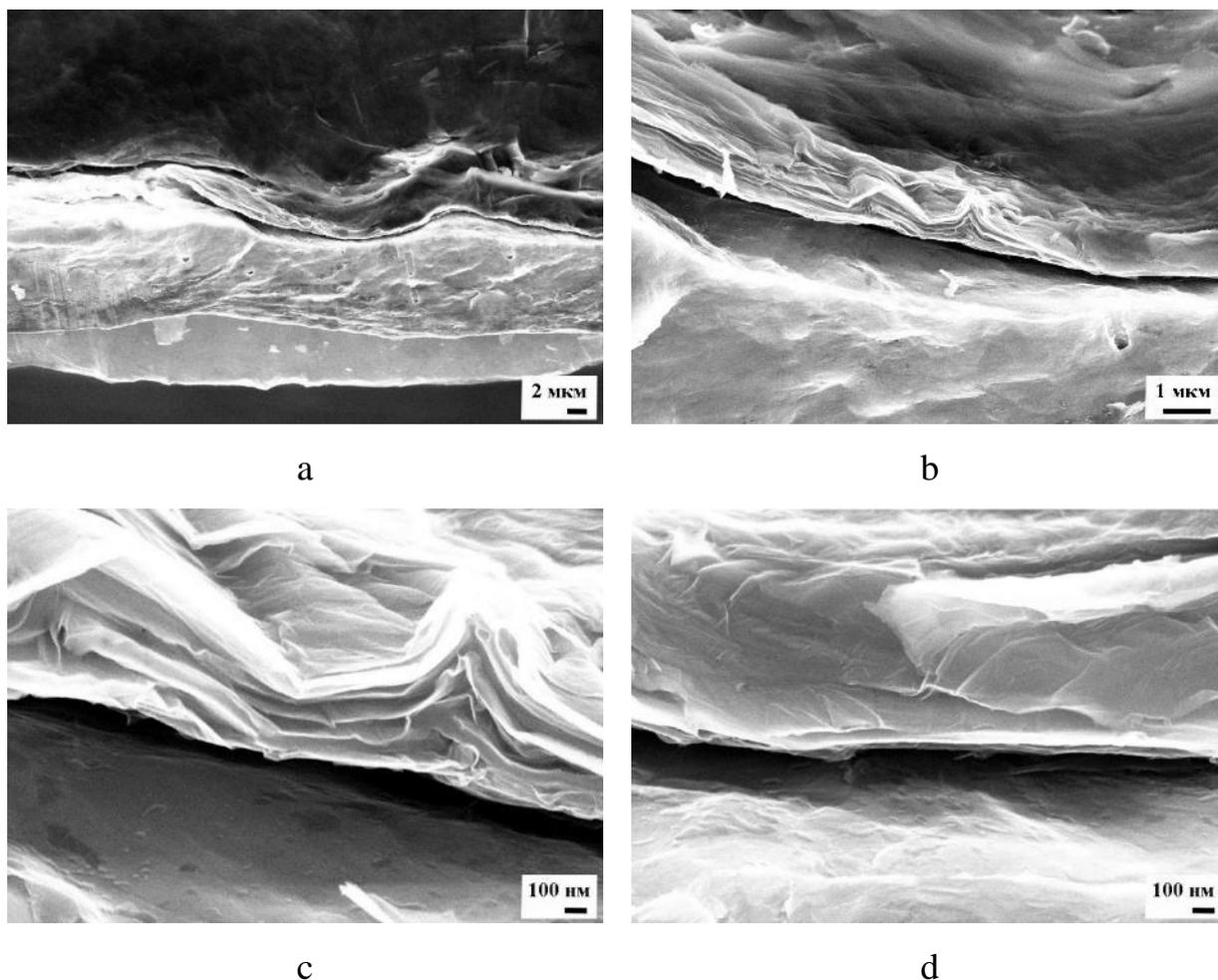


Рисунок 89 – Микрофотографии СЭМ образца пленки ОГ на поверхности алюминиевой фольги. а) увеличение 5000 крат; б) увеличение 25000 крат; с) увеличение 100000 крат; д) увеличение 100000 крат

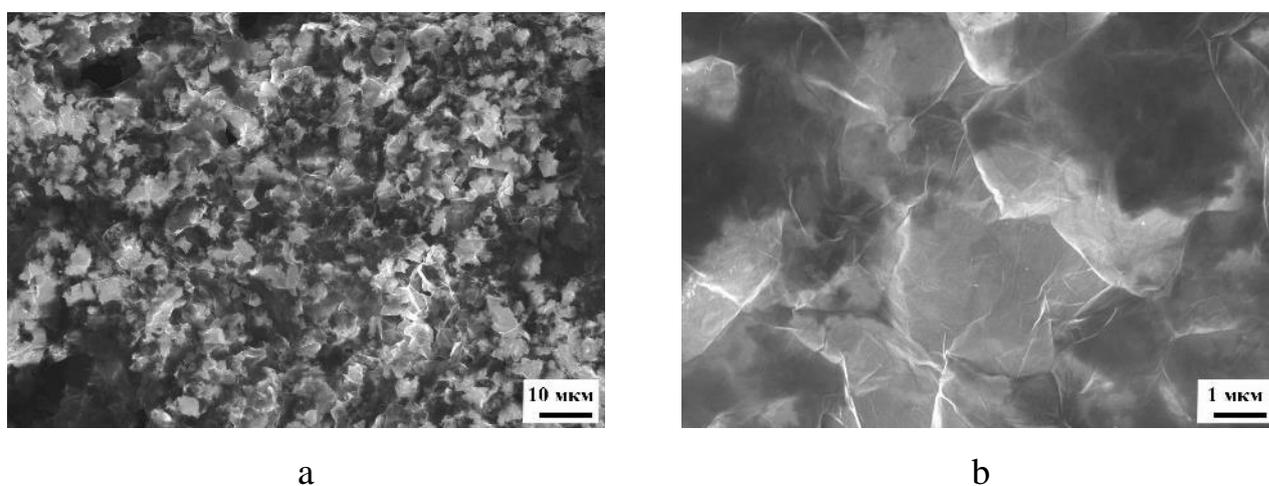
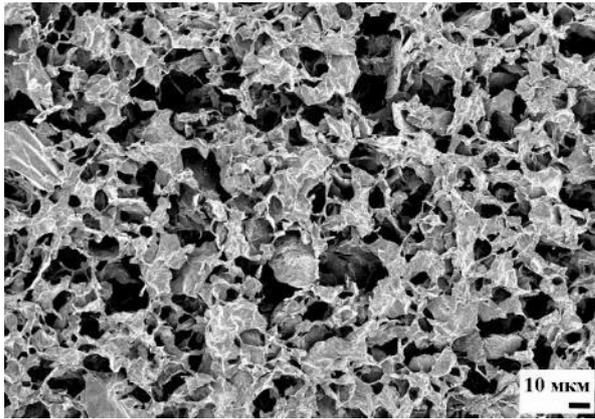
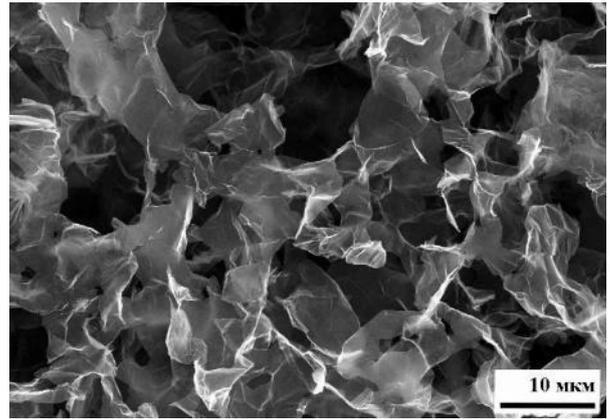


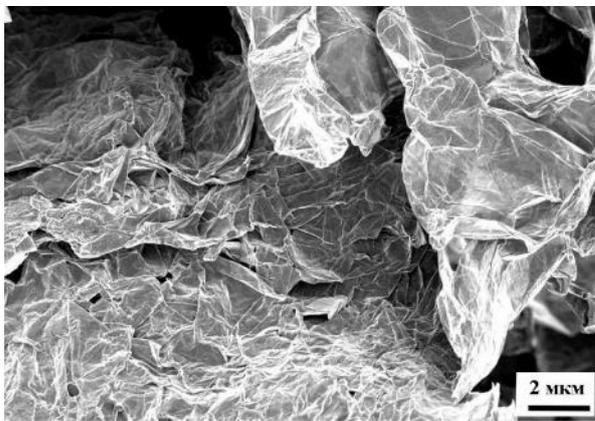
Рисунок 90 – Микрофотографии СЭМ образца порошкообразного ОГ. а) увеличение 1000 крат; б) увеличение 60000 крат



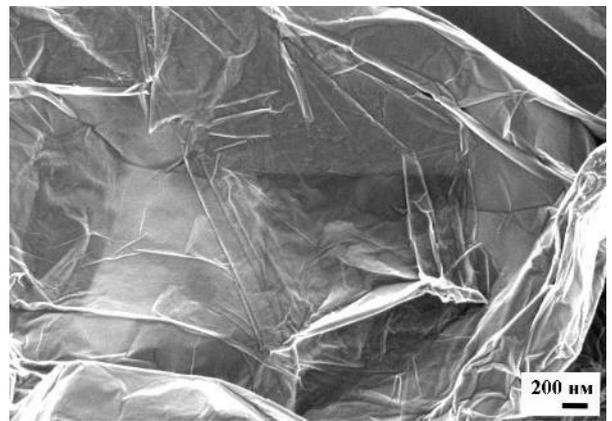
a



b



c



d

Рисунок 91 – Микрофотографии СЭМ образца пенообразного ОГ. а) увеличение 1000 крат; б) увеличение 1500 крат; в) увеличение 5000 крат; д) увеличение 60000 крат

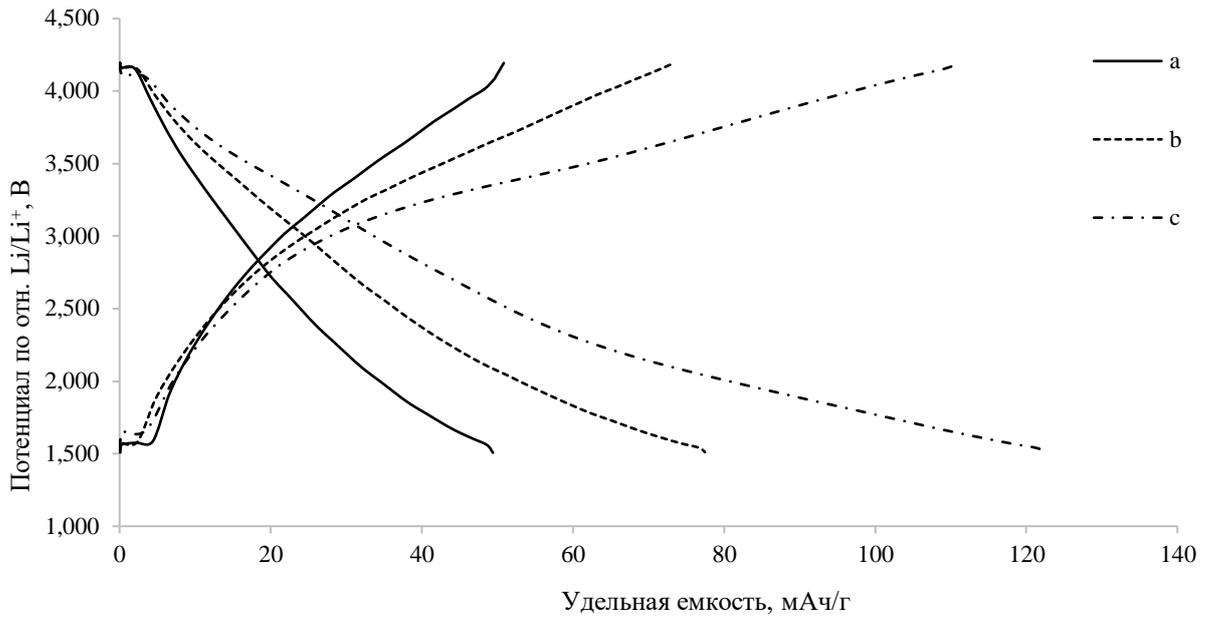


Рисунок 92 – Кривые заряда/разряда на 50 цикле: а – ОГ в форме пленки; б – ОГ в форме порошка; с – ОГ в форме пены. Ток заряда/разряда 0,1С/0,1С

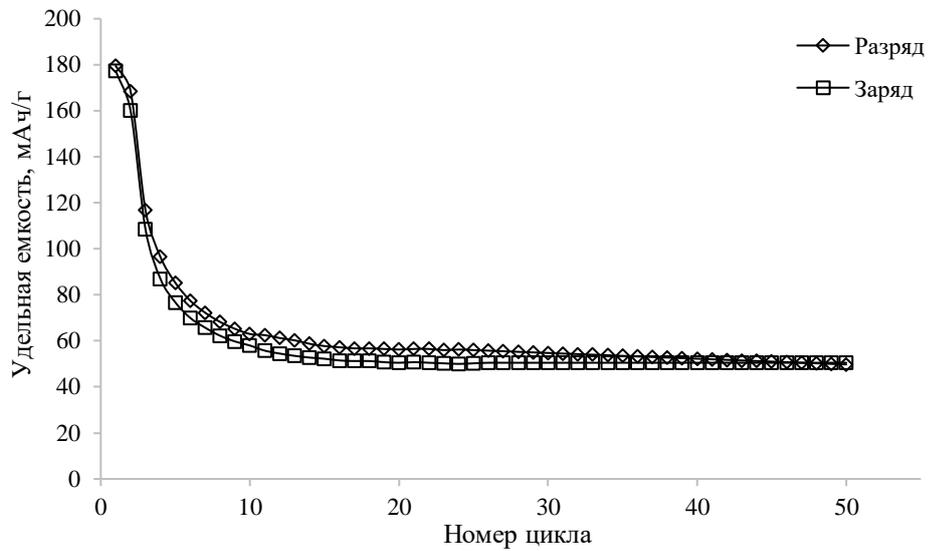


Рисунок 93 – Результаты циклирования оксида графена в форме пленки

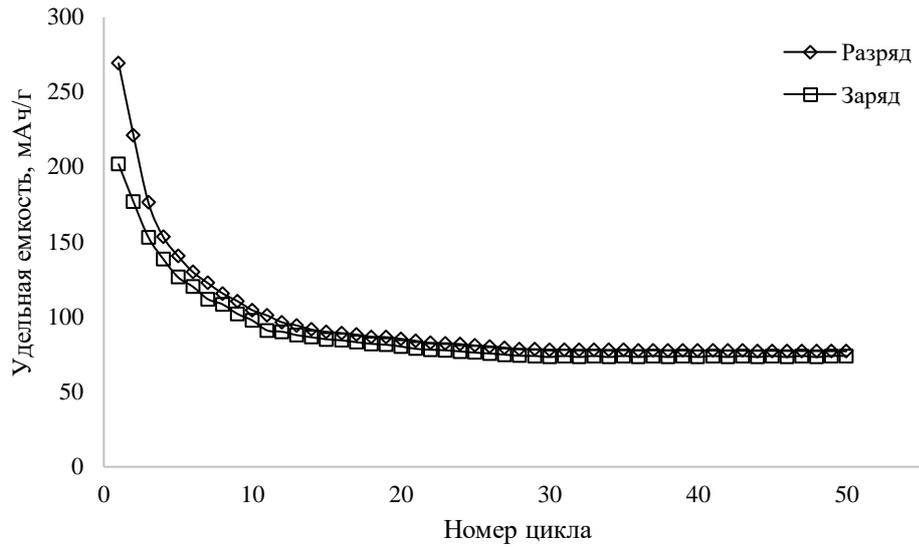


Рисунок 94 – Результаты циклирования оксида графена в форме порошка

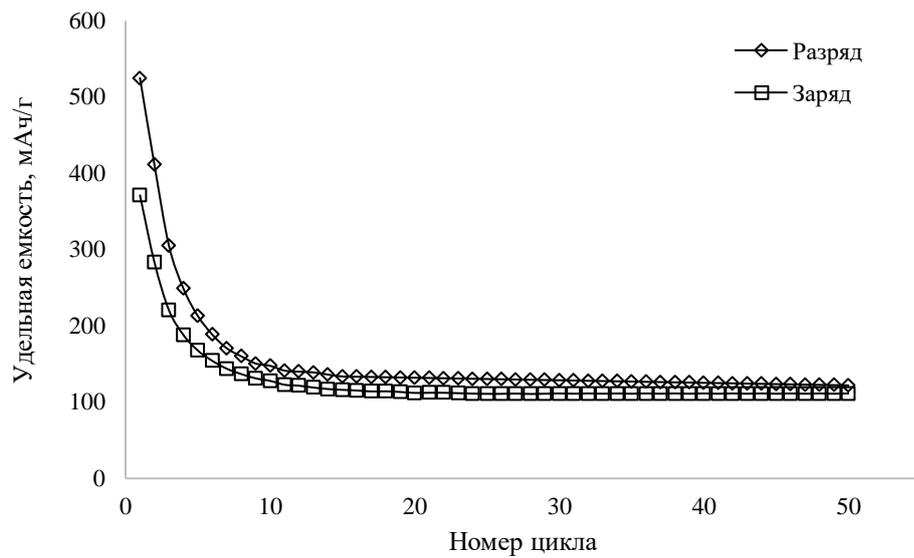


Рисунок 95 – Результаты циклирования оксида графена в форме пены

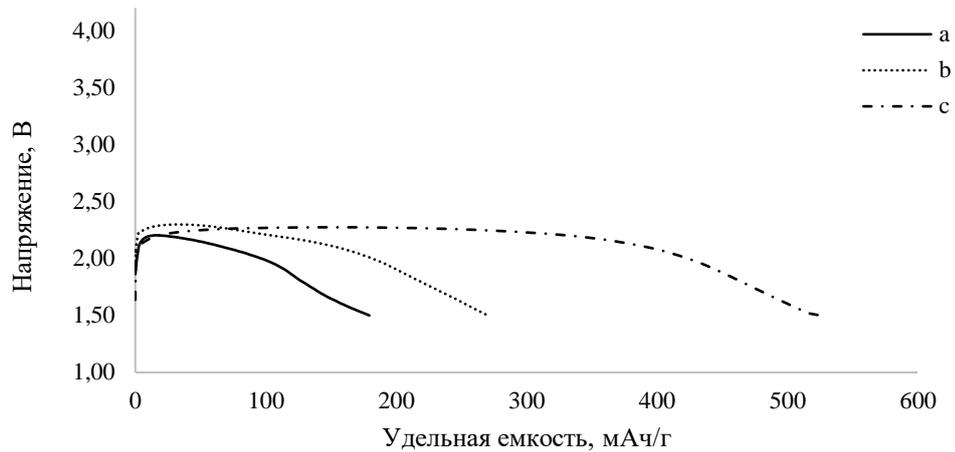


Рисунок 96 – Электрохимическое восстановление ОГ: а – ОГ в форме пленки; б – ОГ в форме порошка; с – ОГ в форме пены

6.4.1 Выводы

Установлена возможность использования оксида графена в качестве электроактивного анодного материала литий-ионного аккумулятора. Определено изменение удельной энергии электроактивного материала в зависимости от используемой формы ОГ в электроде. Так оксид графена в пленкообразной форме имеет емкость 50 мАч/г, оксид графена используемый в порошкообразной форме 77 мАч/г, оксид графена используемый в форме аэрогеля 122 мАч/г, что предположительно связано с увеличивающейся площадью поверхности исследуемых материалов. Установлено, что емкость оксида графена при электрохимическом восстановлении превышает 500 мАч/г.

6.5 Влияние площади поверхности и толщины слоя аэрогеля на основе оксида графена на электрохимические характеристики

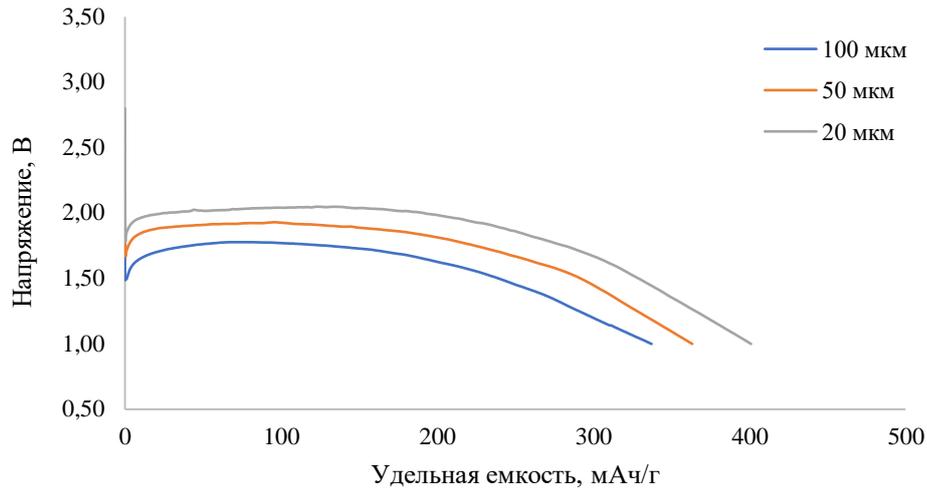
Как известно, оксид графена представляет собой монослой атомов углерода имеющих как (в значительной степени) sp^2 -гибридизованные атомы углерода, так и (частично) sp^3 -гибридизованные атомы углерода, содержащие кислородсодержащие функциональные группы, расположенные как на базальной (гидроксильные и эпоксидные) так и на краевой плоскости (карбоксильные, карбонильные, фенольные, лактонные и хинонные). При этом известно, что при

термической обработке причем как в инертной среде так и в восстановительной или при химической обработке с использованием например таких восстановителей как гидразин гидрат или борогидрид натрия, оксид графена теряет кислородсодержащие функциональные группы, в результате чего sp^3 -гибридизованные атомы углерода переходят в sp^2 -гибридизованное состояние а полученный таким образом материал называют восстановленным оксидом графена. Но, процесс восстановления оксида графена возможно осуществить и электрохимическим способом, путем протекания соответствующей восстановительной реакции. Так, например, электрохимический потенциал алюминиевой фольги, покрытой слоем оксида графена (отн. литиевого электрода сравнения) составляет 3,8 В, при этом смещение электрохимического потенциала ОГ электрода в отрицательную область сопровождается восстановлением ОГ. Таким образом, открывается принципиальная возможность использования оксида графена в качестве электроактивного материала катода химического источника тока. В то же время из электрохимии известно, что поверхность электроактивных материалов является одним из параметров определяющих энергоемкостные характеристики как материала, так и всего устройства. Например, в качестве электроактивного материала положительного электрода в марганцево-цинковом элементе может применяться диоксид марганца четырех типов: природный пиролюзит, активированный диоксид марганца, электролитический диоксид марганца и искусственный или химический диоксид марганца. Пиролюзит β - MnO_2 – природная руда, в которой массовая доля MnO_2 составляет 85-90%, но он наименее активный поскольку имеет невысокую удельную площадь поверхности 8-10 m^2/g . Активированный диоксид марганца получают прокаливанием пиролюзита с дальнейшей его обработкой в серной кислоте. Он представляет собой γ - MnO_2 с более развитой поверхностью 15-35 m^2/g и более положительным на 0,15-0,2 В потенциалом, чем природный пиролюзит. Электролитический диоксид марганца осаждают на аноде при электролизе раствора сульфата марганца, получаемого, в свою очередь, растворением в серной кислоте продукта обжига бедных природных марганцевых руд. Он так же представляет собой γ - MnO_2 но

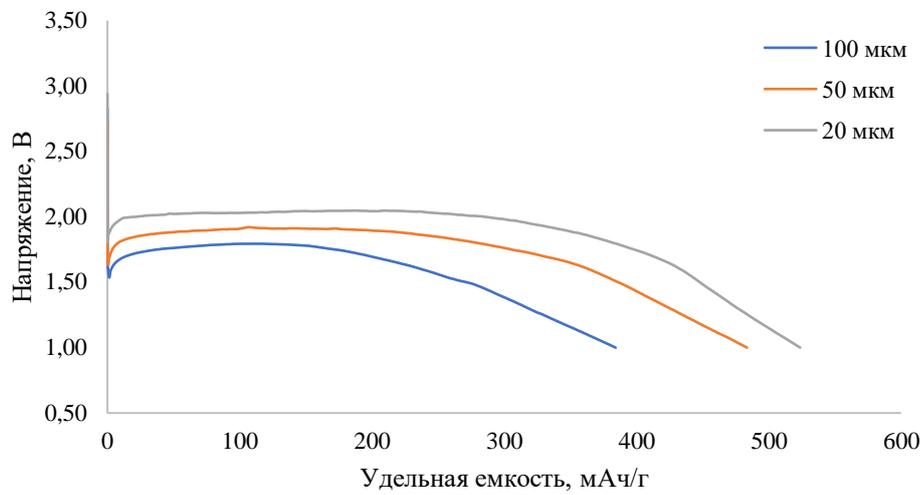
характеризуется более высокой удельной площадью поверхности 28-45 м²/г а соответственно и активностью. Следовательно, емкостные характеристики ОГ будут зависеть от его удельной поверхности. Таким образом, цель данной главы заключается в установлении степени влияния площади поверхности вспененного ОГ на его удельные емкостные характеристики. Для исследования, путем последовательного разбавления, были приготовлены гидрогели на основе материала 5ОГ содержащие ОГ от 2% масс. до 1,2% масс., из которых по методике описанной в главе 2 были изготовлены пористые электроды (таблица 12) с различной толщиной (от 30 мкм до 100 мкм). Как было представлено в главе 5, пропорционально изменению содержания ОГ в гидрогелях, изменяется удельная площадь поверхности полученного из гидрогеля вспененного ОГ от 15,34 м²/г до 26,66 м²/г, что предположительно должно отражаться на удельных емкостных характеристиках, для этого по методике описанной в главе 2 из электродов с различной толщиной слоя и площади поверхности активного материала были изготовлены электрохимические ячейки, разряд которых производился при токах C/10, C/25 и C/50 (Рисунок 97-99) до напряжения 1В, полученные емкостные характеристики представлены в Таблице 12.

Таблица 12 – Характеристики электроактивных материалов на основе оксида графена

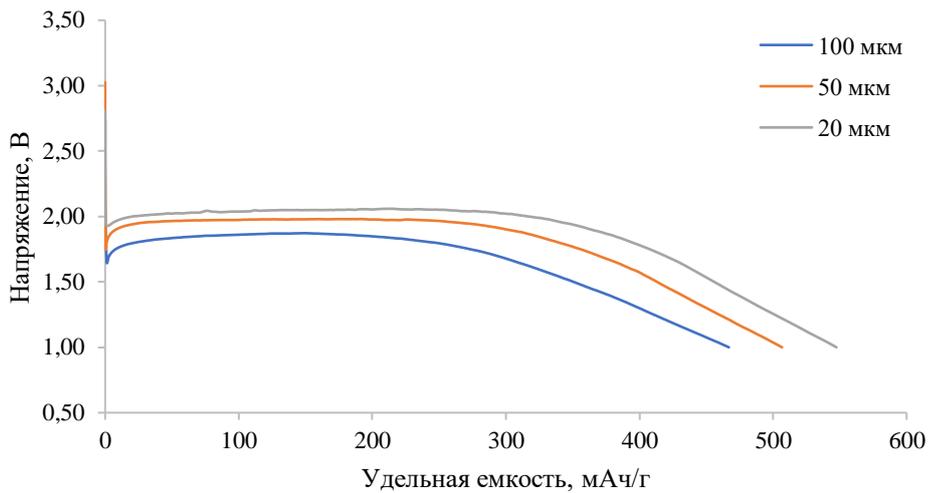
Высота слоя, мкм	Содержание ОГ в гидрогеле, % масс.	Площадь поверхности, м ² /г	Удельная емкость, мАч/г при C/10	Удельная емкость, мАч/г при C/25	Удельная емкость, мАч/г при C/50
20	2	15,34	404	523	547
	1,6	20,50	467	565	626
	1,2	26,66	513	626	643
50	2	15,34	360	483	506
	1,6	20,50	433	539	552
	1,2	26,66	457	577	586
100	2	15,34	338	384	466
	1,6	20,50	417	474	504
	1,2	26,66	426	497	529



а

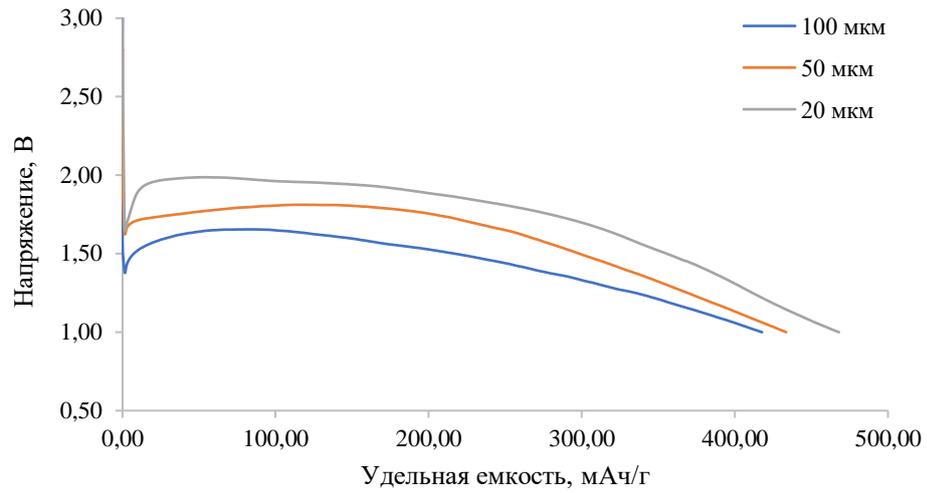


b

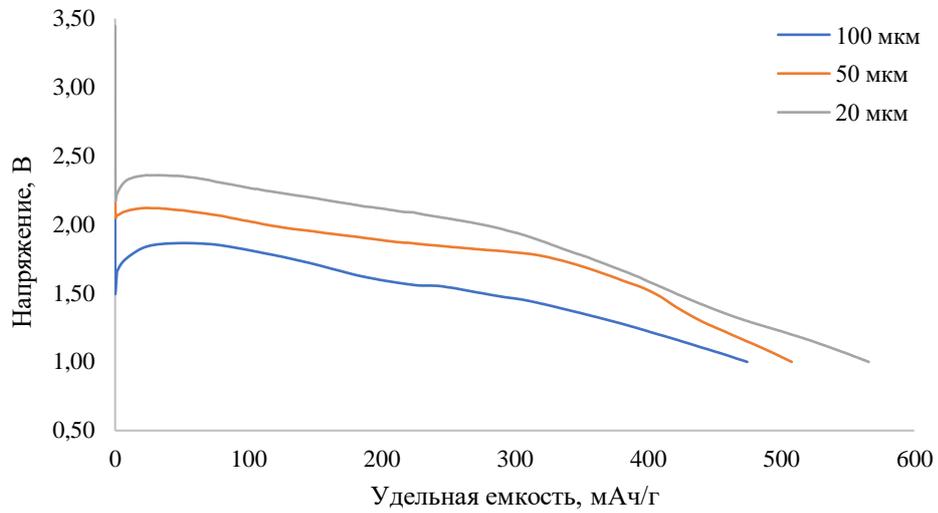


с

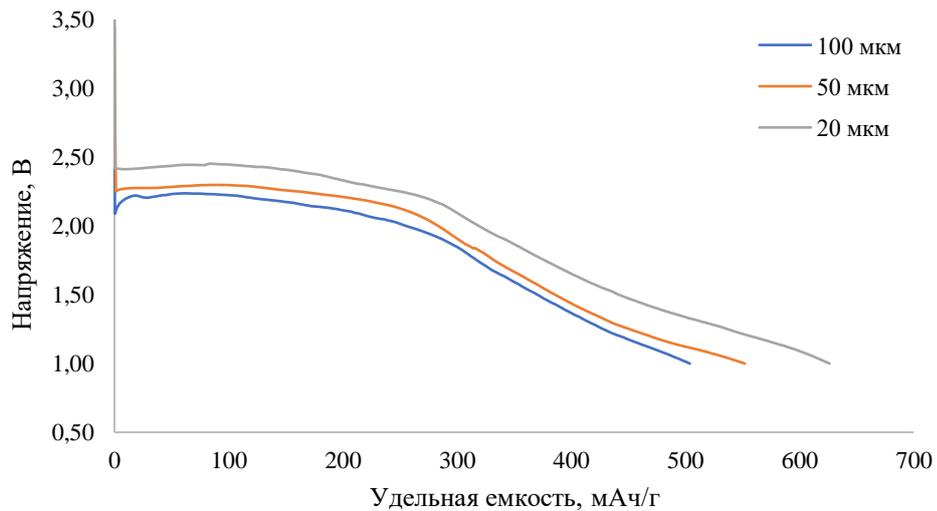
Рисунок 97 – Разрядные кривые пористых электродов изготовленных из гидрогеля с содержанием ОГ 2 % масс.: а) ток разряда $C/10$; б) ток разряда $C/25$; с) ток разряда $C/50$



а

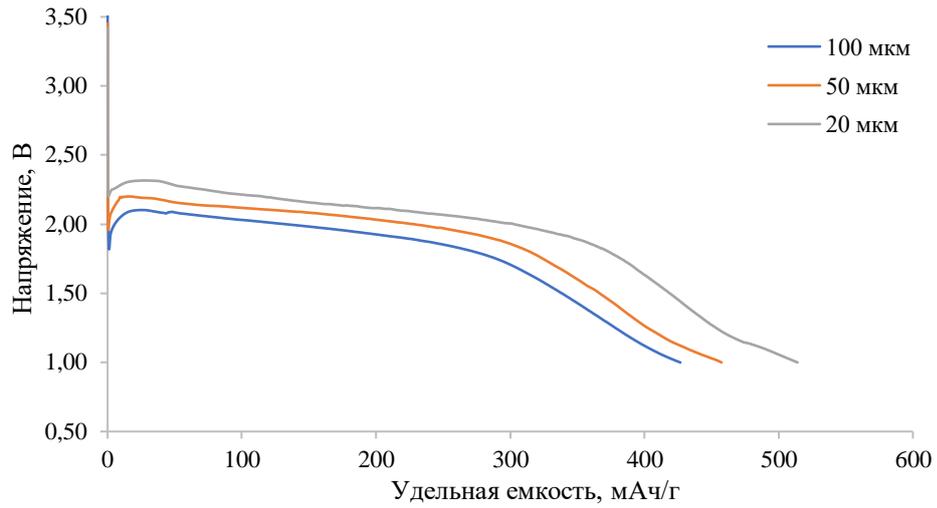


б

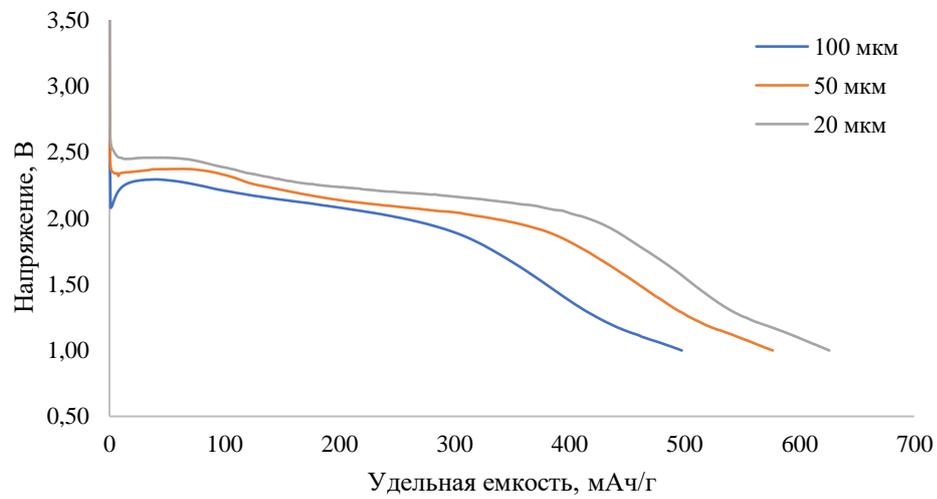


с

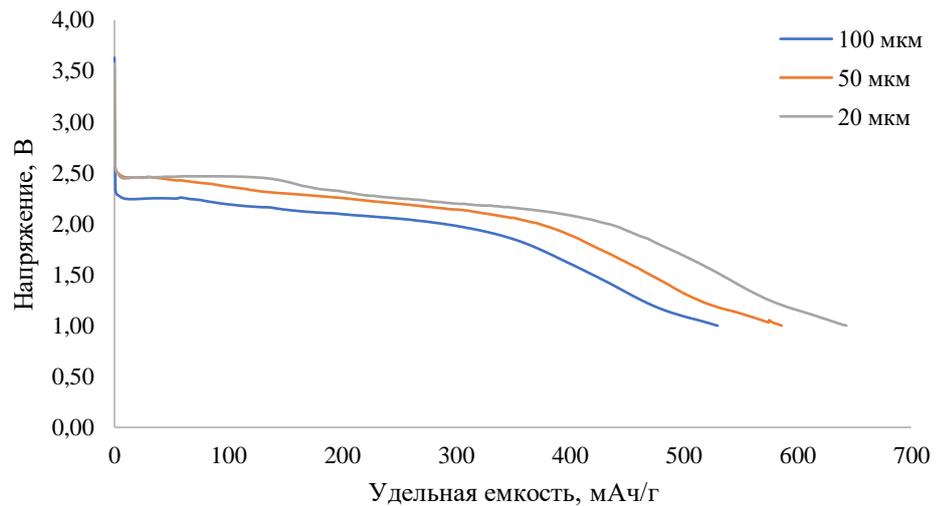
Рисунок 98 – Разрядные кривые пористых электродов изготовленных из гидрогеля с содержанием ОГ 1,6 % масс.: а) ток разряда C/10; б) ток разряда C/25; с) ток разряда C/50



а



б



с

Рисунок 99 – Разрядные кривые пористых электродов изготовленных из гидрогеля с содержанием ОГ 1,2% масс.: а) ток разряда $C/10$; б) ток разряда $C/25$; с) ток разряда $C/50$

Из кривых разряда видно, что по мере увеличения площади поверхности пористых электродов увеличивается их удельная емкость с 404 до 640 мАч/г, при этом наблюдается зависимость как в отношении толщины слоя активного материала так и в отношении токов разряда. Например, с увеличением тока разряда наблюдается снижение удельной разрядной емкости испытуемого материала, а с уменьшением его толщины слоя удельная емкость увеличивается. Наблюдаются отличия и в напряжении разряда, для образцов на основе материала полученного из гидрогеля с содержанием ОГ 2% масс. напряжение при разряде не превышало 2В, для остальных образцов напряжение могло достигать 2,5В, кроме того, при снижении тока разряда напряжение увеличивалось, что предположительно связано с внутренним сопротивлением элементов. Кроме того, у большинства образцов в начале разряда наблюдается характерное увеличение напряжения, что предположительно связано с электрохимическим восстановлением оксида графена в результате которого уменьшается его электрическое сопротивление, что приводит к смещению электрохимического потенциала электрода в положительную область.

6.5.1 Выводы

Установлена зависимость изменения емкостных характеристик пористых ОГ электродов от площади поверхности, толщины слоя активного материала и токов разряда. Так по мере увеличения площади поверхности пористых электродов с 15 до 26 м²/г увеличивается их удельная емкость с 404 до 640 мАч/г. С увеличением тока разряда с С/50 до С/10 наблюдается снижение удельной емкости материала до 338 мАч/г, а с уменьшением его толщины слоя до 20 мкм удельная емкость увеличивается до 643 мАч/г.

6.6 Исследование электрохимического восстановления оксида графена с разным уровнем содержания кислорода

На основе результатов предыдущей главы установлено, что емкостные характеристики пористых ОГ электродов зависят от таких параметров как площадь поверхности активного материала, толщина слоя активного материала и токов

разряда. Цель данной главы заключалась в установлении степени влияния содержания кислорода в оксиде графена на его емкостные характеристики. Для чего по методике представленной в главе 5 были изготовлены пористые электроды на основе гидрогеля с содержанием ОГ 1,2% с средней толщиной слоя 20 мкм, содержание кислорода в ОГ варьировалось от 16,6 до 24,45 % масс., по методике описанной в главе 2 из приготовленных электродов были собраны электрохимические ячейки разряд которых производился при токах C/10, C/25, C/50 до напряжения 1В (Рисунок 100-103), в Таблице 13 представлены значения емкостных характеристик в зависимости от содержания кислорода в ОГ.

Таблица 13 – Емкостные характеристики оксида графена в зависимости от содержания кислорода

Наименование образца	Содержание кислорода, % масс.	Содержание водорода, % масс.	Емкость при различных токах разряда, мАч/г		
			Ток разряда C/10	Ток разряда C/25	Ток разряда C/50
1ОГ	26,4	1,7	367	415	483
3ОГ	41,1	1,9	452	492	519
5ОГ	41,83	2,21	514	623	647
5ОГ+1,5	46,65	2,4	626	687	721

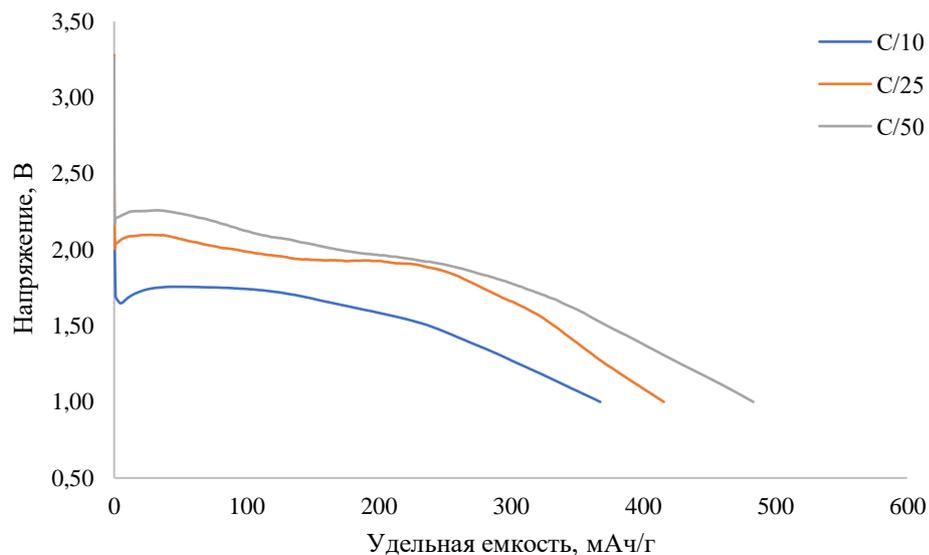


Рисунок 100 – Разрядные кривые пористых электродов, изготовленных из гидрогеля 1ОГ

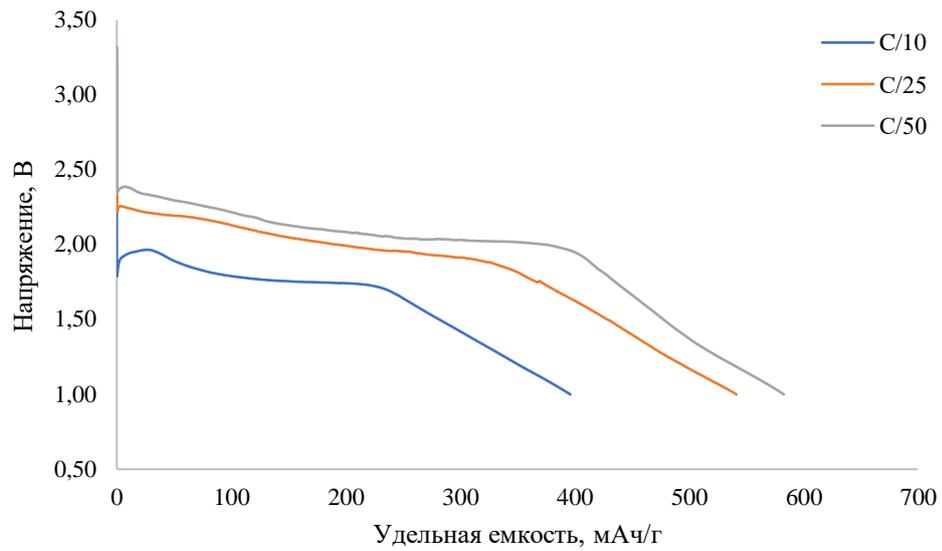


Рисунок 101 – Разрядные кривые пористых электродов, изготовленных из гидрогеля 3ОГ

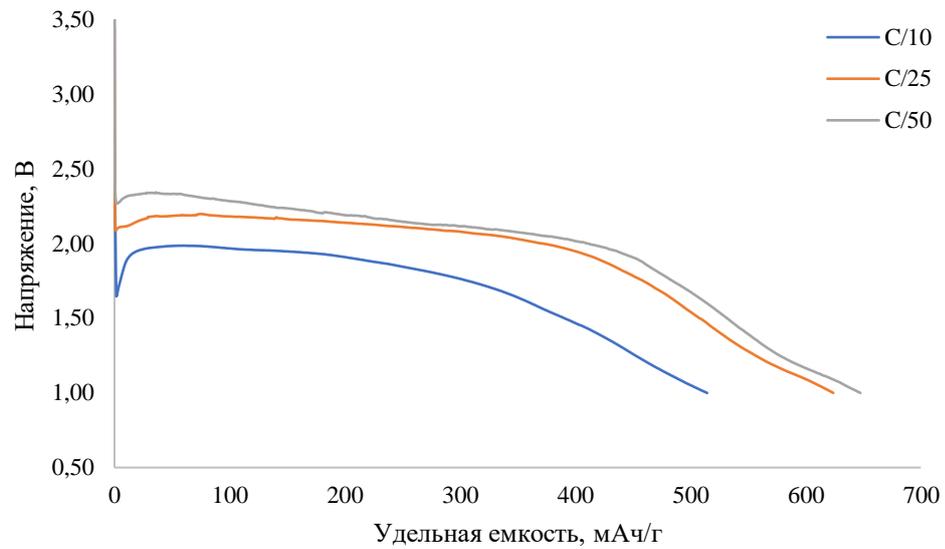


Рисунок 102 – Разрядные кривые пористых электродов, изготовленных из гидрогеля 5ОГ

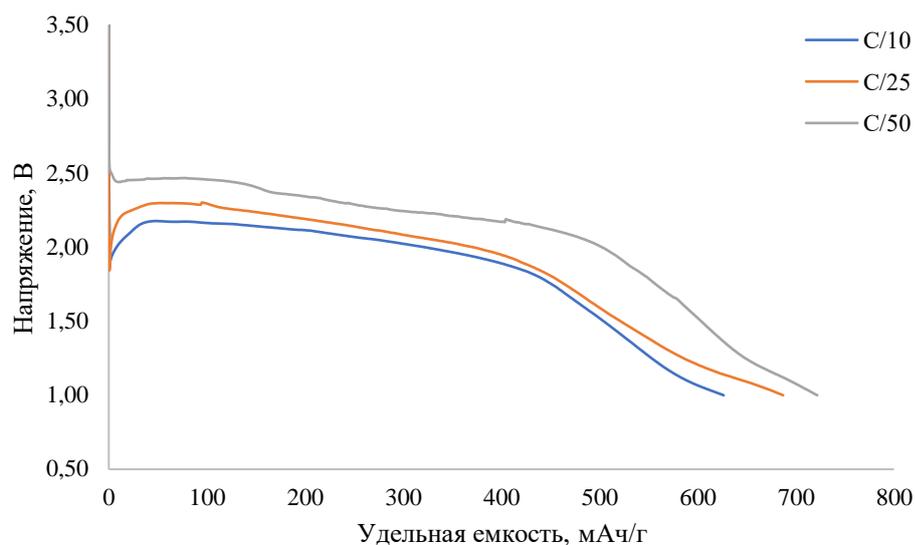


Рисунок 103 – Разрядные кривые пористых электродов, изготовленных из гидрогеля 5ОГ+1,5

Установлено, что по мере увеличения содержания кислорода в оксиде графена увеличивается как удельная емкость материала с 367 до 721 мАч/г так и разрядное напряжение с 1,75 до 2,5В. Характер разрядной кривой также изменяется по мере увеличения содержания кислорода в оксиде графена, а именно проявляется плато в интервале напряжений от 2,5 до 2В, где далее наблюдается характерный перегиб с нисходящей кривой.

6.6.1 Выводы

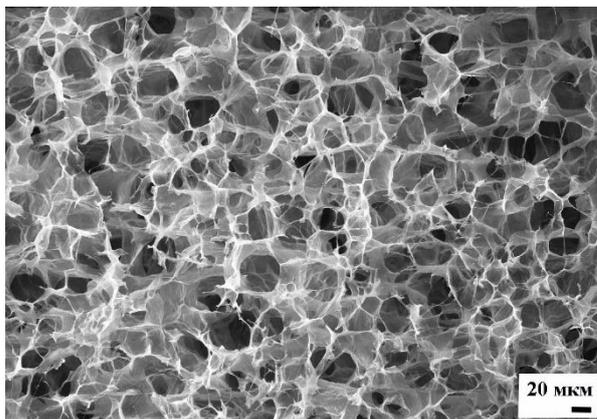
Установлена зависимость изменения емкостных характеристик оксида графена от содержания кислорода и водорода в нем, так по мере увеличения содержания кислорода в оксиде графена с 26,4 по 41,65 % масс. и водорода с 1,7 по 2,4 % масс. увеличивается удельная емкость материала с 367 до 721 мАч/г и разрядное напряжение с 1,75 до 2,5В.

6.7 Исследование изменений в оксиде графена при электрохимическом восстановлении

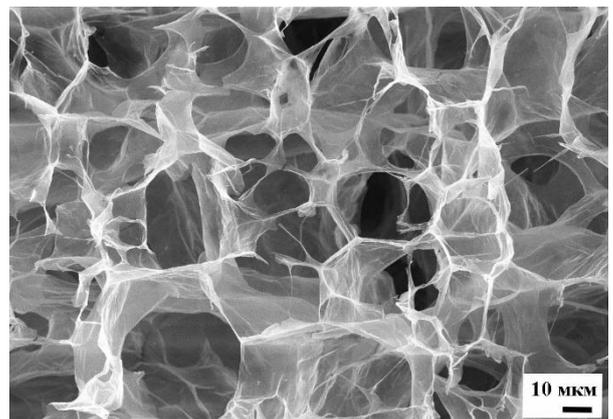
Для анализа изменений в оксиде графена по мере разряда, были приготовлены электроды на основе 5ОГ с содержанием оксида графена в гидрогеле 1,4 % масс. Далее для анализа из каждой серии электродов отбирались исходные

образцы до разряда, из остальных электродов по методике описанной в главе 2 были собраны электрохимические ячейки в сборно-разборных тефлоновых корпусах разряд которых производился при токе $C/10$ до напряжений 2,5, 2,0, 1,5 и 1,0 В, по завершении разряда исследуемые электроды извлекались для дальнейших анализов.

На Рисунках 104-108 представлены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии образцов пористых электродов до и после разряда. Как видно из представленных фотографий, поверхность электродов характеризуется пенообразной структурой с открытым типом сообщающихся между собой пор, которая сохраняется по мере разряда. В исходных образцах при увеличении 50000 крат наблюдаются слои оксида графена, на поверхности которых по мере разряда до 2,5 В образуются находящиеся отдельно друг от друга наночастицы продуктов электрохимического восстановления оксида графена размером около 20 нм, количество которых при разряде до 2,0 В увеличивается, а при достижении напряжения 1,5 В наблюдается достаточно плотный слой частиц, который при напряжении 1 В приобретает вид сплошного массивного покрытия.



a



b

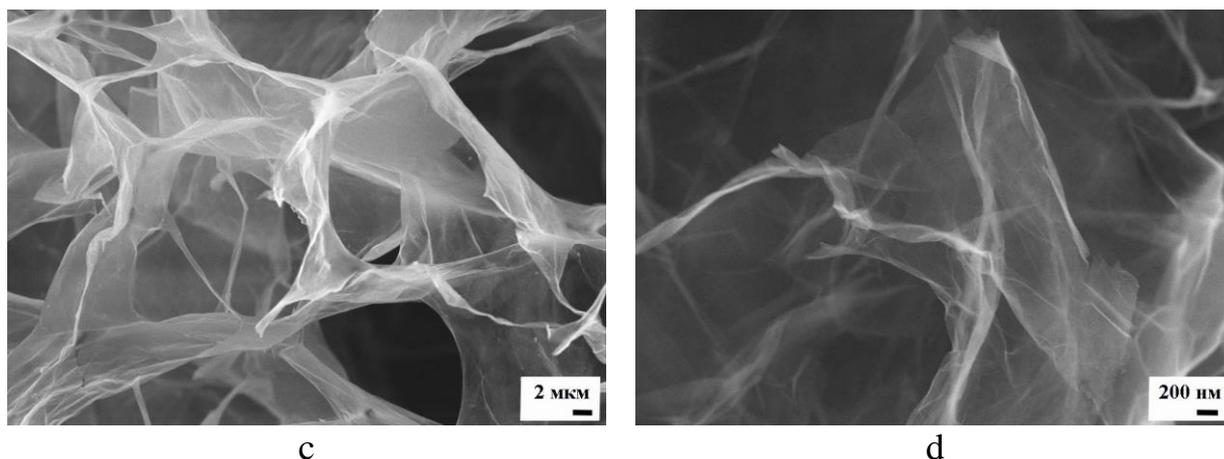


Рисунок 104 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности вспененного электрода 5ОГ до разряда. а) увеличение 500 крат; б) увеличение 1500 крат; с) увеличение 5000 крат; д) увеличение 50000 крат

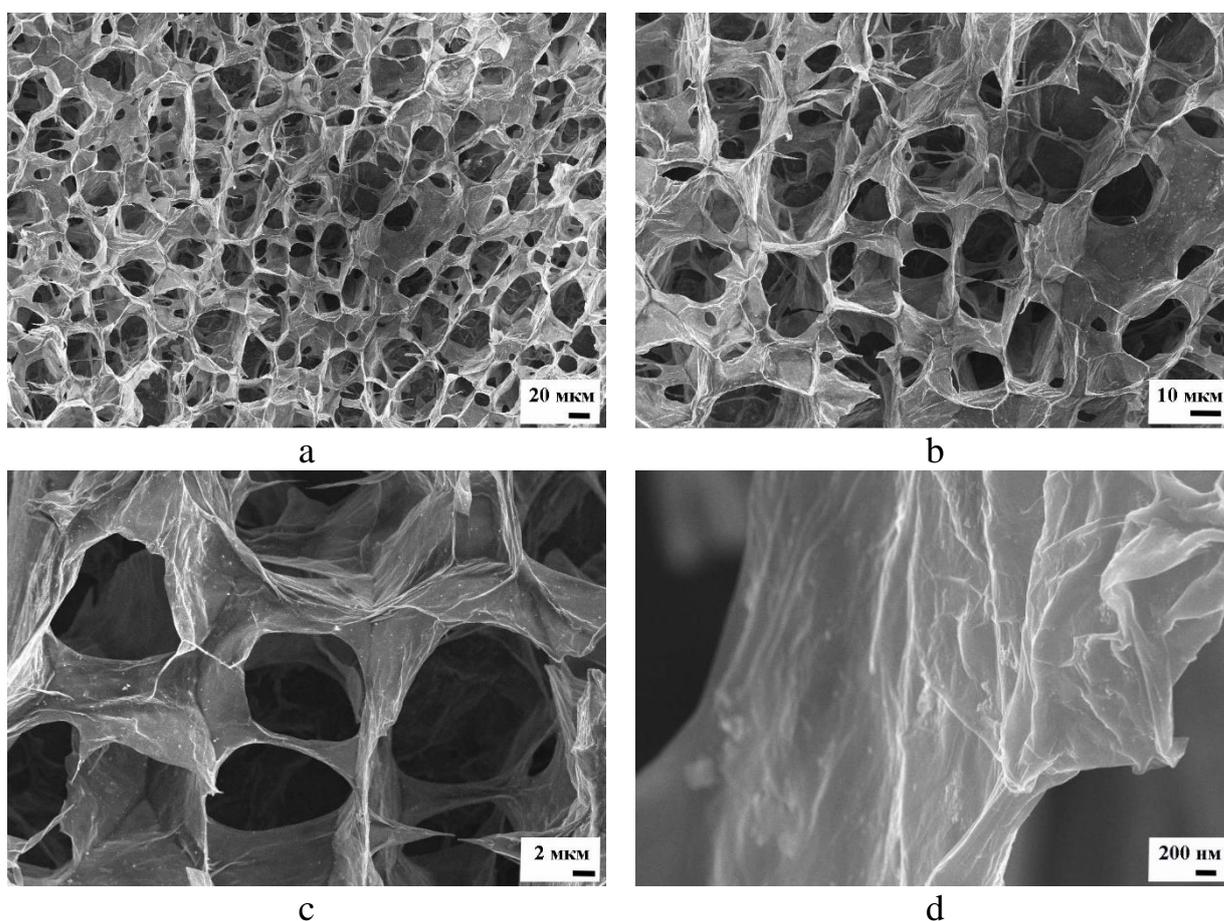


Рисунок 105 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности вспененного электрода 5ОГ после разряда до 2,5 В. а) увеличение 500 крат; б) увеличение 1500 крат; с) увеличение 5000 крат; д) увеличение 50000 крат

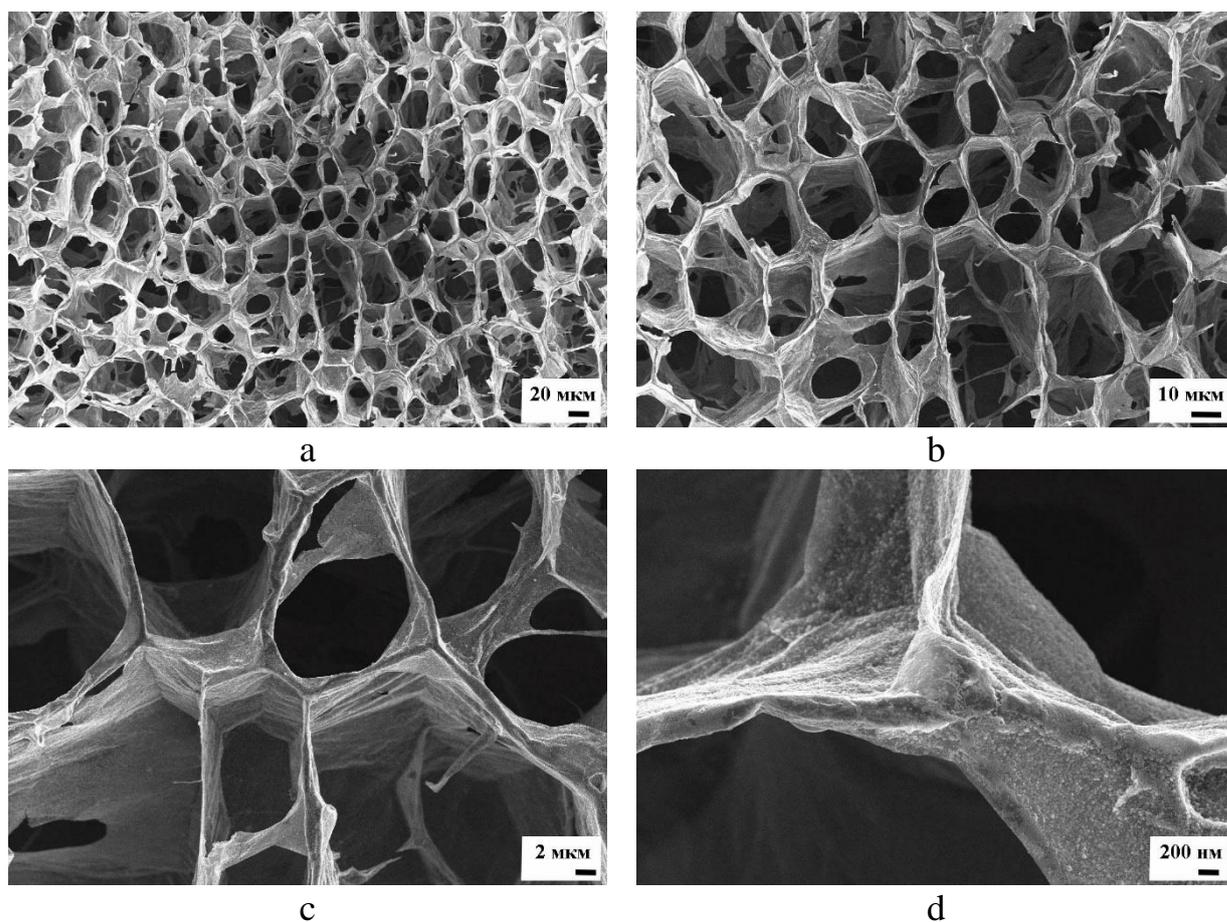
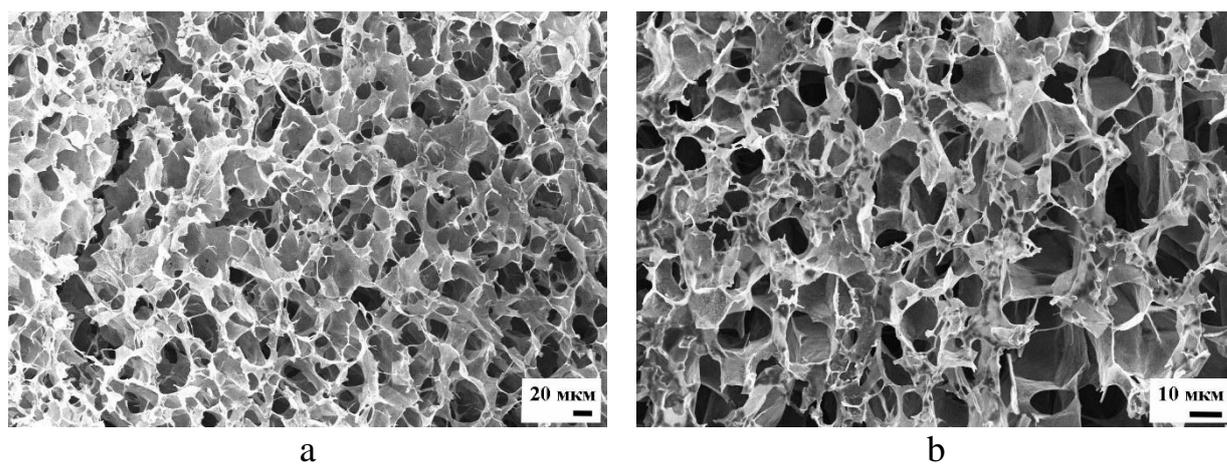
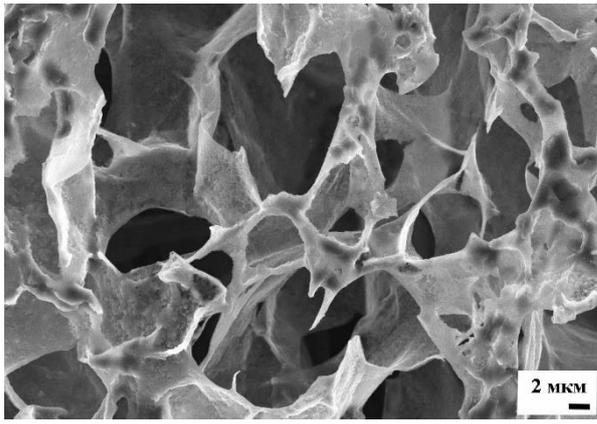
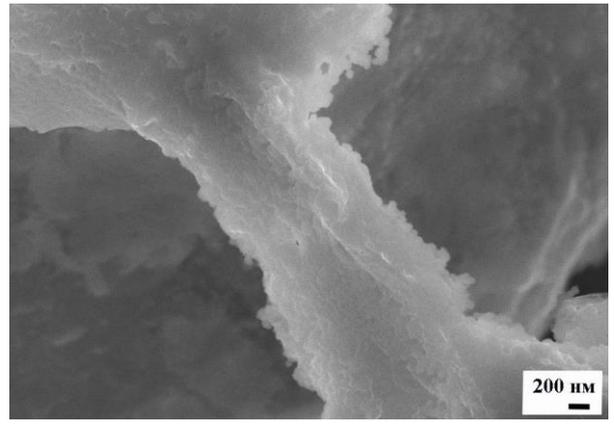


Рисунок 106 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности вспененного электрода 50Г после разряда до 2,0 В. а) увеличение 500 крат; б) увеличение 1500 крат; в) увеличение 5000 крат; г) увеличение 50000 крат



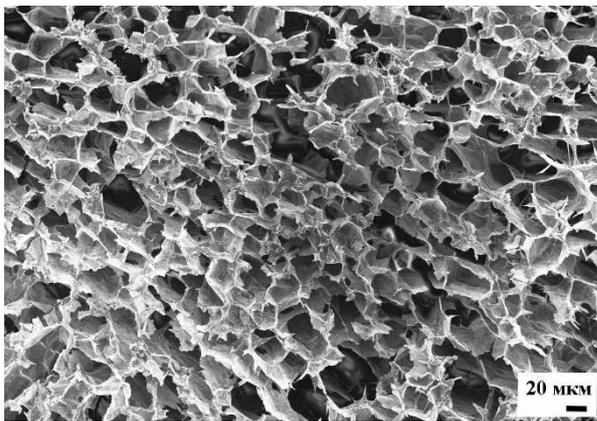


с

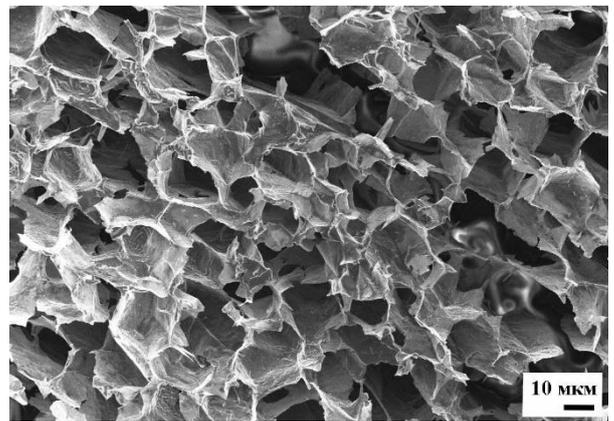


d

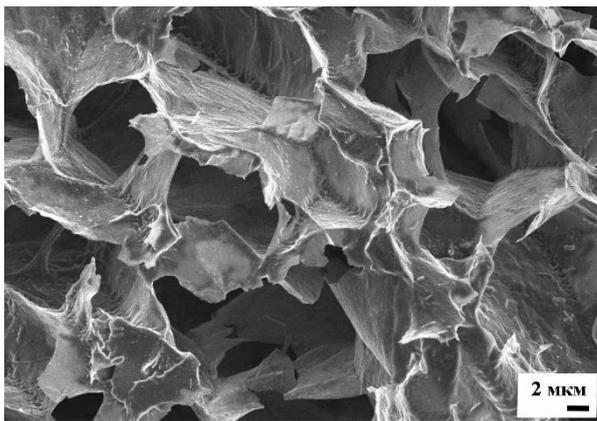
Рисунок 107 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности вспененного электрода 50Г после разряда до 1,5 В. а) увеличение 500 крат; б) увеличение 1500 крат; с) увеличение 5000 крат; d) увеличение 50000 крат



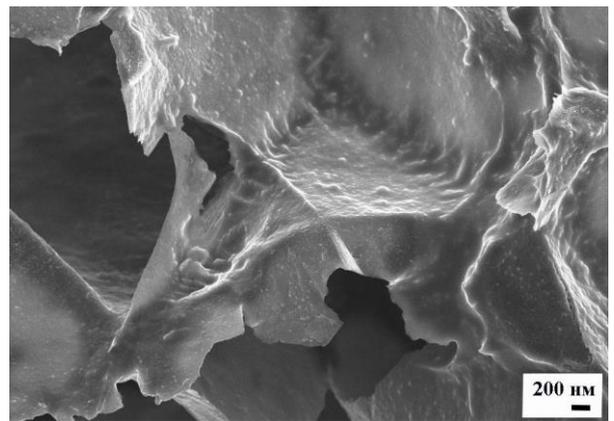
а



b



с



d

Рисунок 108 – СЭМ микрофотографии структуры поверхности вспененного электрода 50Г после разряда до 1 В. а) увеличение 500 крат; б) увеличение 1500 крат; с) увеличение 5000 крат; d) увеличение 50000 крат

Для анализа изменения структуры связей в оксиде графена по мере протекания электрохимического восстановления применялся метод рентгеновской фотоэлектронной микроскопии. C1s спектры исследуемых образцов представлены на рисунках 109-113 из которых отчетливо просматривается изменение отношения $sp^2/C1s$ где 0,45 для исходного образца, 0,52 для образца после разряда до 2,5 В, 0,53 для образца после разряда до 2,0 В, 0,54 для образца после разряда до 1,5 В и 0,65 для образца после разряда до 1 В, что демонстрирует зависимость разрядной емкости оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп.

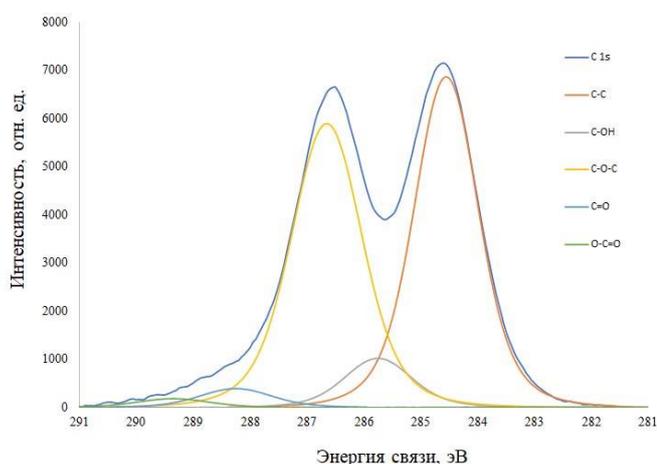


Рисунок 109 – Спектр РФЭС образца 5ОГ до разряда

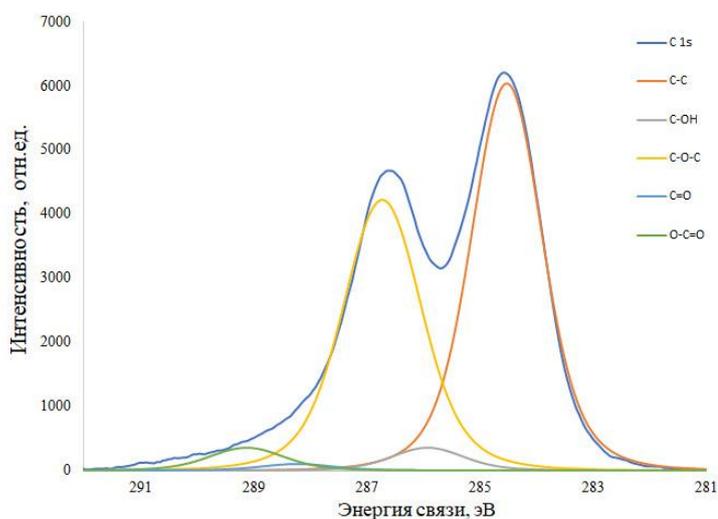


Рисунок 110 – Спектр РФЭС образца 5ОГ после разряда до 2,5 В

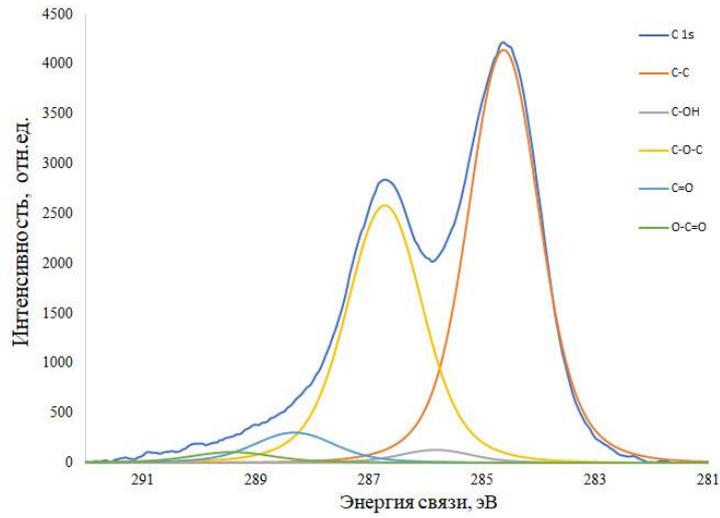


Рисунок 111 – Спектр РФЭС образца 50Г после разряда до 2,0 В

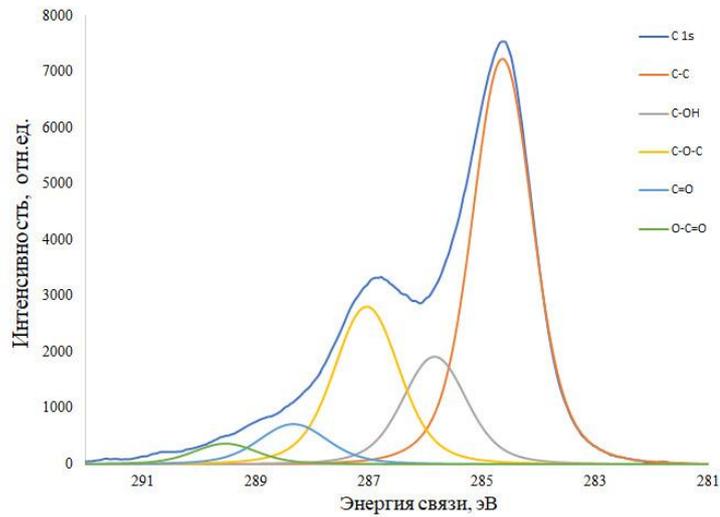


Рисунок 112 – Спектр РФЭС образца 50Г после разряда до 1,5 В

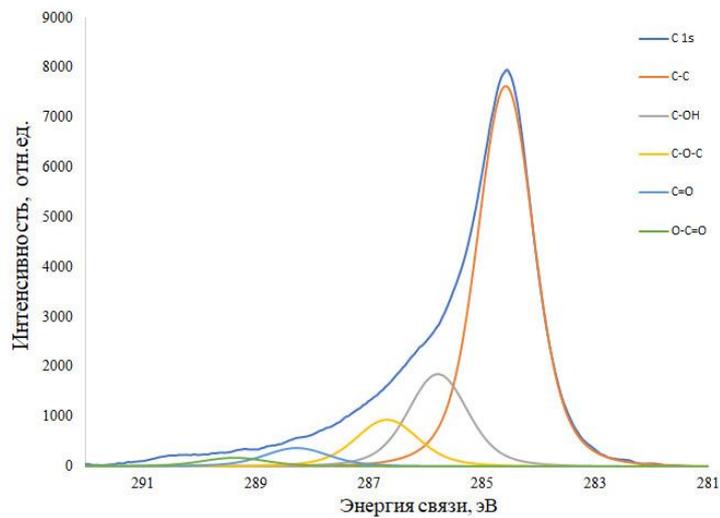


Рисунок 113 – Спектр РФЭС образца 50Г после разряда до 1 В

6.7.1 Выводы

Установлено, что по мере снижения напряжения при электрохимическом восстановлении оксида графена на его поверхности образуются частицы размером около 20 нм, количество которых при разряде до 2,0 В увеличивается, а при достижении напряжения 1,5 В наблюдается достаточно плотный слой частиц, который при напряжении 1 В приобретает вид сплошного массивного покрытия. Анализ образцов методом РФЭС демонстрирует зависимость разрядной емкости оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп.

ГЛАВА 7 ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ГРАФЕНА

7.1 Исследование продуктов реакции электрохимического восстановления графена

На основе представленных в главе 6 данных установлена принципиальная возможность использования оксида графена в качестве катодного материала первичного химического источника тока – устройства прямого преобразования химической энергии необратимой окислительно-восстановительной реакции протекающей на границе раздела фаз электрод/электролит в электрическую, предназначенного для разового непрерывного или прерывистого разряда. Здесь стоит упомянуть, что первичные химические источники тока прежде всего различаются по типу электрохимических систем, представляющих собой основу токообразующих процессов (Таблица 14), электрохимическая система гальванического элемента на основе оксида графена будет выглядеть следующим образом: $\text{Li}|\text{LiPF}_6$, ЭК, ДМК|ОГ. Сравнительный анализ значений разрядной емкости известных катодных материалов первичных химических демонстрирует, что разрядная емкость катодного материала на основе оксида графена в 1,6-3,2 раз выше.

Таблица 14 – Электрохимические системы гальванических элементов, выпускаемых промышленностью [417, 418].

Система	Токообразующая реакция	Практическая разрядная емкость катодного материала, мАч/г	U, В
Zn NH ₄ Cl MnO ₂ Zn ZnCl ₂ MnO ₂ Zn KOH MnO ₂	2MnO ₂ +Zn+2NH ₄ Cl→2MnOOH+(Zn(NH ₃) ₂)Cl ₂ 2MnO ₂ +Zn+2H ₂ O+ZnCl ₂ →2MnOOH+2Zn(OH)Cl 2MnO ₂ +Zn+2H ₂ O→2MnOOH+Zn(OH) ₂	307	1,51
Zn KOH HgO	HgO+Zn→Hg+ZnO	248	1,25
Zn KOH Ag ₂ O	Ag ₂ O+Zn→2Ag+ZnO	232	1,64
Zn KOH Воздух	Zn ²⁺ +2OH ⁻ →Zn(OH) ₂ Zn(OH) ₂ →ZnO+H ₂ O 1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻ Zn+1/2O ₂ →ZnO	-	1,5
Cd KOH HgO	Cd+HgO+H ₂ O→Cd(OH) ₂ +Hg	-	0,9
Li LiClO ₄ , MnO ₂	MnO ₂ +Li→LiMnO ₂	220	3
Li LiBF ₄ , ПК (CF) _n	(CF) _n +nLi→nLiF=C _n	440	2,8

Li LiClO ₄ , ДОЛ CuO	CuO+2Li=Cu+Li ₂ O CuO + 2 Li+ + 2 e → Li ₂ O + Cu	-	2,24
Li LiAsF ₆ , ПК, ДМЭ Ag ₂ CrO ₄	AgCrO ₄ +Li→Li ₂ CrO ₄ +2Ag	-	3,35
Li LiClO ₄ , ПК, ДМЭ FeS ₂	FeS ₂ +4Li=2Li ₂ S+Fe FeS ₂ + 4 Li+ + 4 e → 2Li ₂ S + Fe	-	1,75
Li LiI ₂ I ₂	I ₂ +2Li=2LiI	-	2,77
Li-TiS ₂	TiS ₂ + xLi+ + xe → Li _x TiS ₂	-	2,45
Li-MoO ₃	MoO ₃ + xLi+ + xe → Li _x MoO ₃	-	2,9
Li LiAlCl ₄ , SOCl ₂ SOCl ₂	2SOCl ₂ +4Li=S+SO ₂ +4LiCl 2SOCl ₂ + 4Li+ + 4e → 4LiCl + SO ₂ + S	-	3,6
Li LiBr, АН SO ₂	2SO ₂ +2Li=Li ₂ S ₂ O ₄	-	3,1
Li V ₂ O ₅	V ₂ O ₅ + xLi+ + xe → Li _x V ₂ O ₅	-	3,0
Li-SO ₂ Cl ₂	SO ₂ Cl ₂ + 2Li+ + 2e → 2LiCl + SO ₂ 2SO ₂ + 2Li+ + 2e → Li ₂ S ₂ O ₄	-	3,2
Li LiPF ₆ , ЭК, ДМК ОГ	-	721	2,2

Как уже было отмечено в главе 1, процесс электрохимического восстановления оксида графена является малоизученным, в связи с чем цель данной главы заключалась в установлении механизма электрохимического восстановления оксида графена. Но прежде чем перейти к основному описанию и обсуждению материалов данной главы необходимо упомянуть, что одним из основных требований предъявляемых к катодным материалам первичных химических источников тока является их электропроводность в связи с чем в состав катодной массы вводятся электропроводящие добавки, такие как сажа или графит. Но как известно оксид графена является диэлектриком и в данной работе он использовался без электропроводных добавок, однако в зависимости от влажности или типа растворителя в ряде работ [419-421] было установлено, что ОГ обладает ионной проводимостью. Таким образом, ОГ при погружении в раствор электролита способен переносить заряд, что является достаточным условием для начала осуществления процесса электрохимического восстановления, в ходе которого материал обретает уже электронный тип проводимости.

В начале, для большего понимания процесса электрохимического восстановления оксида графена имеет смысл рассмотреть вольтамперограмму процесса представленную на Рисунке 114, имеющую характерный пик при 1,7 В вне зависимости от скорости развертки (Рисунок 115).

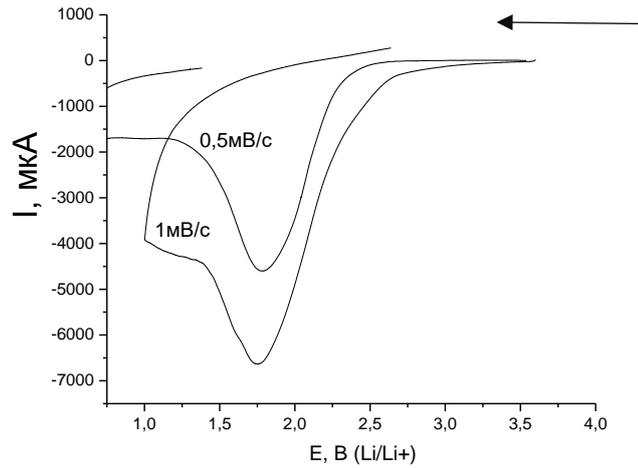


Рисунок 114 – Вольтамперограмма электрохимического восстановления оксида графена (стрелкой указано направление начала процесса восстановления)

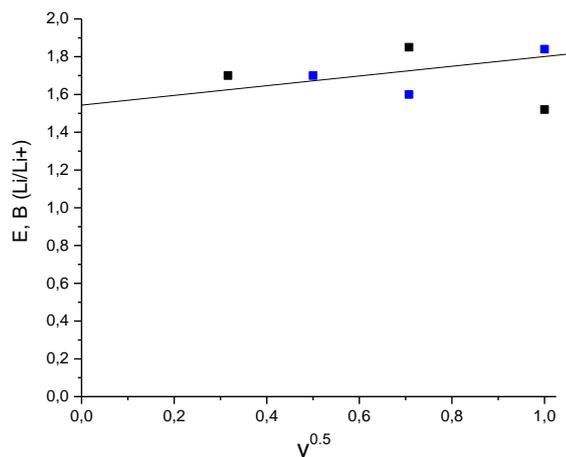


Рисунок 115 – Зависимость потенциала пика электрохимического восстановления ОГ от скорости развертки

Из сведений, представленных в главе 6, было установлено, что в процессе электрохимического восстановления на поверхности оксида графена образуются продукты реакции от наночастиц, островковых образований до сплошных покрытий. С целью исследования состава и структуры продуктов реакции был проведен анализ образцов ОГ до электрохимического восстановления и после

(разряд которых производился до напряжения 1В) методом сканирующей электронной микроскопии с EDX приставкой (Рисунок 116, 117).

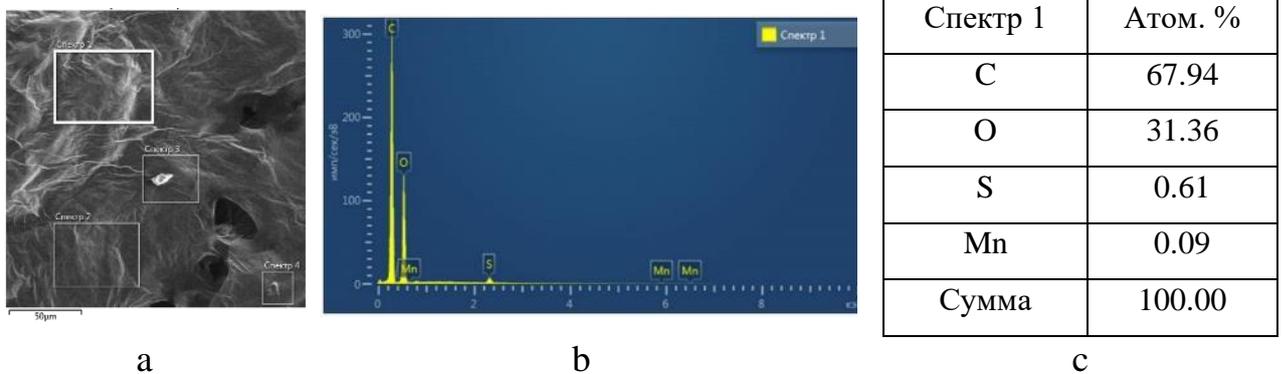


Рисунок 116 – Результаты EDX анализа ОГ до электрохимического восстановления: а) СЭМ микрофотография; б) локальный энергодисперсионный спектр; в) содержание элементов

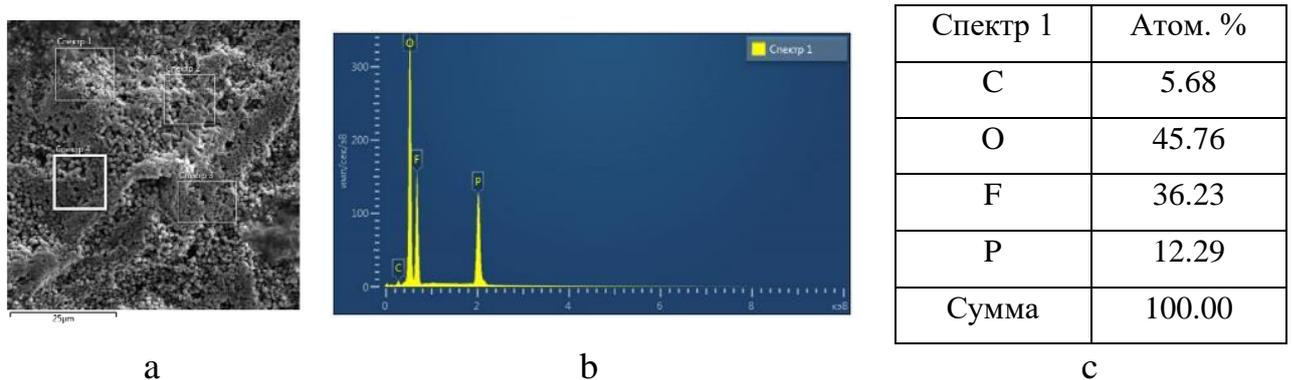
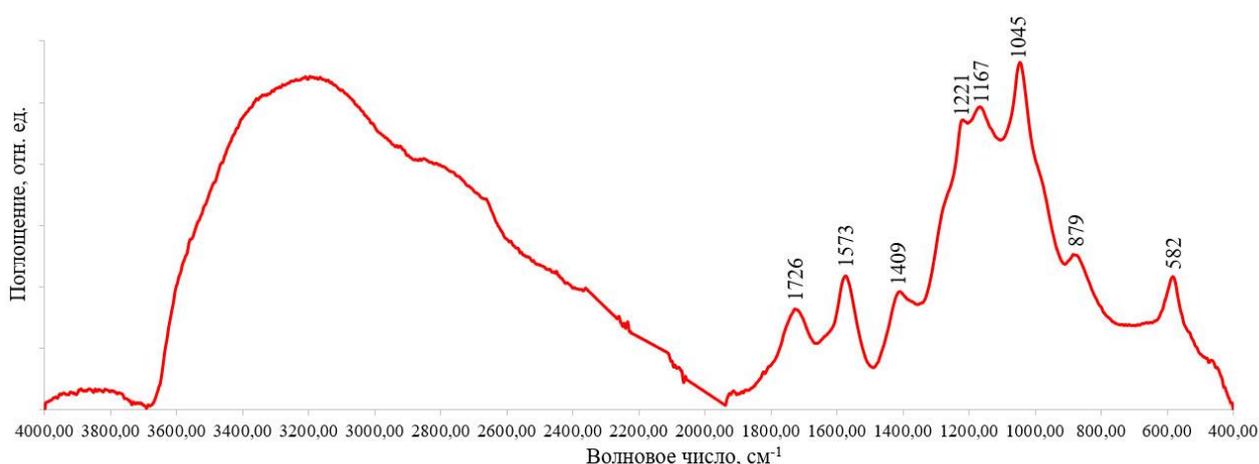


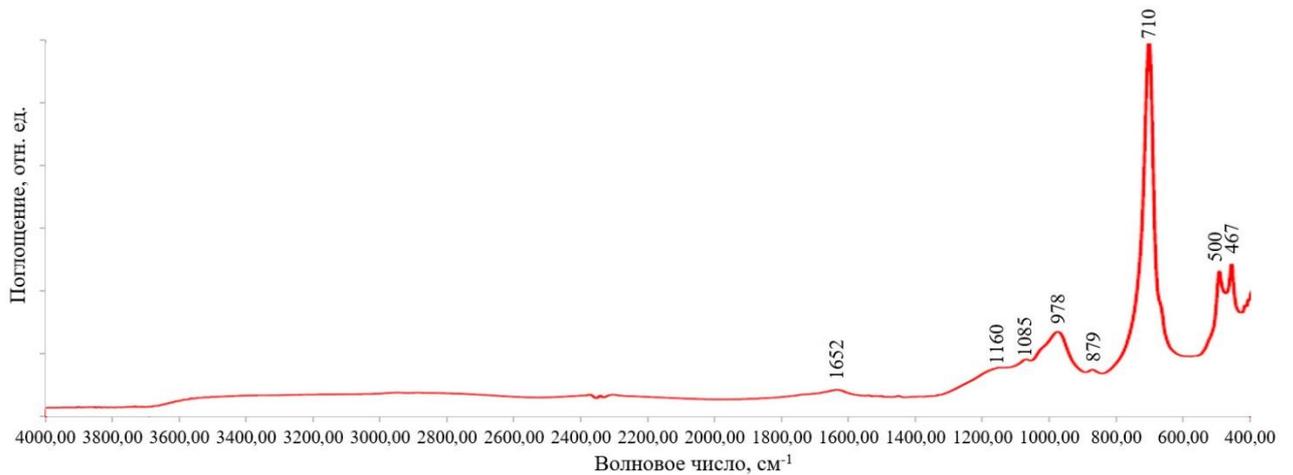
Рисунок 117 – Результаты EDX анализа ОГ после электрохимического восстановления: а) СЭМ микрофотография; б) локальный энергодисперсионный спектр; в) содержание элементов

По результатам анализа в исходных образцах оксида графена имеется углерод, кислород, следовые количества марганца и серы, источником которых являлся перманганат калия и серная кислота во время синтеза ОГ. В образцах после электрохимического восстановления было установлено существенное снижение содержания углерода в связи с образованием на поверхности оксида графена сплошного покрытия из продуктов реакции (Рисунок 117а) и соответственно ограниченности внутренних графеновых слоев для анализа. Кроме того

обнаружены значительные количества кислорода а также фосфора и фтора, источником которых являлась используемая в электролите соль LiPF_6 . Необходимо отметить, что метод энергодисперсионного анализа не позволяет детектировать элементы с низким атомным весом, поскольку для элементов с малым порядковым номером выход флуоресценции невелик, в связи с чем присутствие лития и водорода в исследуемых образцах данным методом установить не возможно.

В дополнение к энергодисперсионному анализу образцы исследовались методом ИК-Фурье спектроскопии (Рисунок 118). Результаты ИК-спектроскопии для образцов ОГ после электрохимического восстановления существенным образом отличаются от спектров исходных образцов, полностью отсутствуют пики характерные для сорбированной воды, карбоксильных и гидроксильных групп ($3000\text{-}3800\text{ см}^{-1}$), пики характерные для карбонильных групп (1726 см^{-1}) и гидроксильных групп (1409 см^{-1}). Сохранились слабоинтенсивные пики для $\text{C}=\text{C}$ (1652 см^{-1}) и эпоксидных групп ($1085, 1160\text{ см}^{-1}$), но также установлены отчетливые высокоинтенсивные пики при 467 и 500 см^{-1} характерные для LiF , при 710 см^{-1} для LiPF_6 и 978 см^{-1} для POF_3 [422-425].





b

Рисунок 118 – ИК-спектры образцов оксида графена: а) до электрохимического восстановления; б) после электрохимического восстановления

Образцы так же были исследованы методом РФА, на Рисунке 119 представлены дифрактограммы для ОГ до и после электрохимического восстановления, из которых для исходного образца можно идентифицировать уширенный рефлекс в области $11-13^\circ 2\theta$, соответствующий оксиду графена. В образцах после электрохимического восстановления пик в области $11-13^\circ 2\theta$, не наблюдается, формируется отчетливый пик $23^\circ 2\theta$ характерный для восстановленного оксида графена и проявляются два слабоинтенсивных пика при 55° и $68^\circ 2\theta$ которые могут соответствовать как Li_2O так и LiOH [426, 427]. Поскольку исследуемые образцы оксида графена были нанесены на поверхность алюминиевой фольги в спектрах присутствуют фазы Al, которым соответствуют максимумы на углах 2θ при 38° , 42° , 44° , 65° , 78° , 81° , 99° , 112° , 116° . Однако внимание вызывает снижение интенсивности и уширение пика при $38^\circ 2\theta$ после восстановления ОГ, что возможно связано с образованием LiF которому по базе данных International Centre for Diffraction Data также соответствует рефлекс $38^\circ 2\theta$ [428].

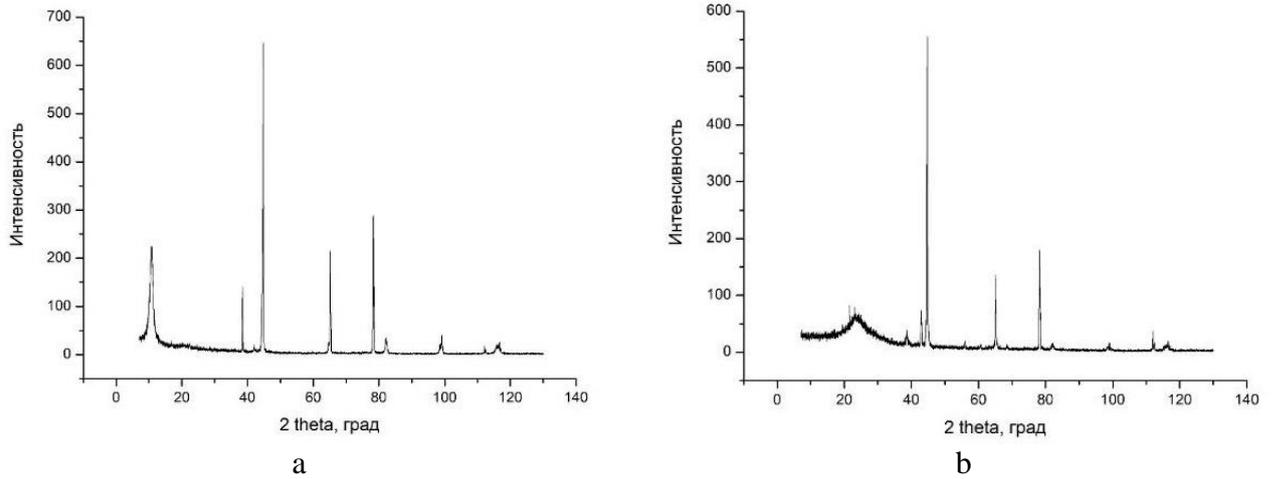


Рисунок 119 – Спектры РФА образцов оксида графена: а) до электрохимического восстановления; б) после электрохимического восстановления

Исследование образцов методом РФЭС (Рисунок 120) позволило установить наличие пиков F1s, C1s, O1s, P2p, Li1s в образцах оксида графена после электрохимического восстановления. В соответствии с литературными данными [429], деконволюция спектра F1s (Рисунок 121) демонстрирует присутствие LiF и Li_xPF_y .

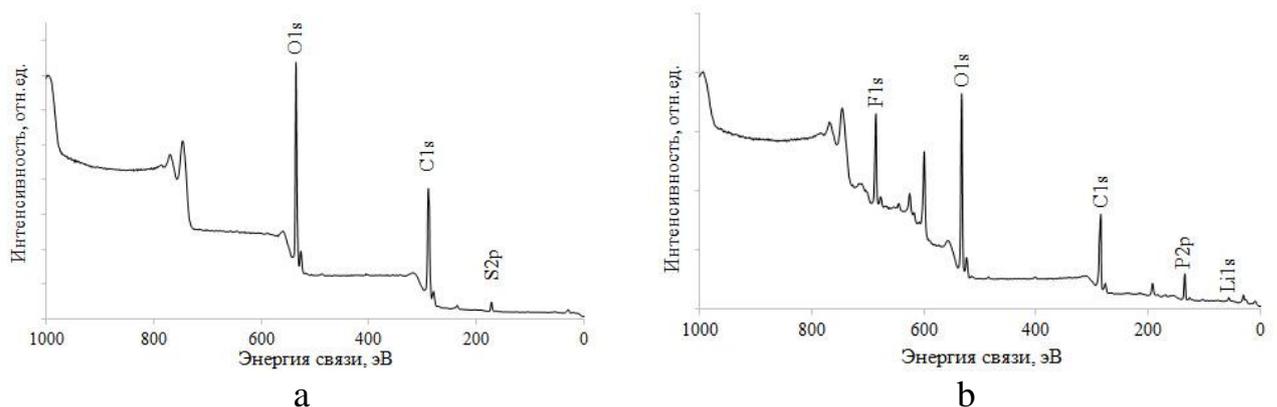


Рисунок 120 – Спектры РФЭС образцов оксида графена: а) до электрохимического восстановления; б) после электрохимического восстановления

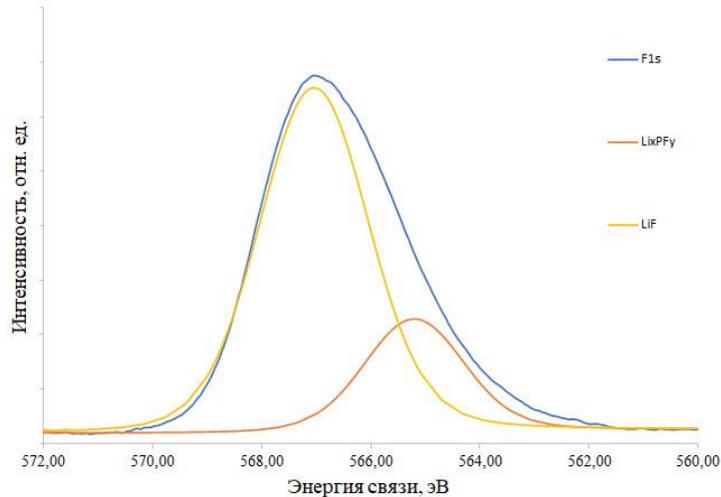


Рисунок 121 – Спектр РФЭС F1s оксида графена после электрохимического восстановления

7.2 Определение предполагаемого процесса электрохимического восстановления оксида графена

Из сведений, представленных в главе 6, по результатам *in situ* структурных исследований представленных в данной главе и на основе литературных данных понятно, что процесс электрохимического восстановления оксида графена заключается во взаимодействии кислородсодержащих функциональных групп с ионами электролита. Поэтому в первую очередь необходимо проанализировать энергию связи кислородсодержащих функциональных групп для понимания последовательности их восстановления (Таблица 15). Так, например, в работе [136] используя расчеты теории функционала плотности получена энергия связи эпоксидной группы (62 ккал/моль) и гидроксильной группы (15,4 ккал/моль), что демонстрирует, что эпоксидные группы могут быть более стабильны, чем гидроксильные группы.

Таблица 15 – Основные характеристики ковалентных связей

Связь	Тип гибридизации атома углерода	Энергия кДж/моль	Длина, нм
C=C	sp ²	620	0,133
C-O	sp ³	344	0,143
C=O	sp ²	708	0,121
O-H	-	460	0,096

Кроме того, по результатам элементного анализа, ИК, РФА и РФЭС подтверждено наличие фторида лития, который как известно образуется в литиевых химических источниках тока в результате деградации LiPF₆ в присутствии воды с образованием LiF и PF₅, в свою очередь PF₅ при реакции с водой образует HF по схеме представленной на Рисунке 122 [430-433].

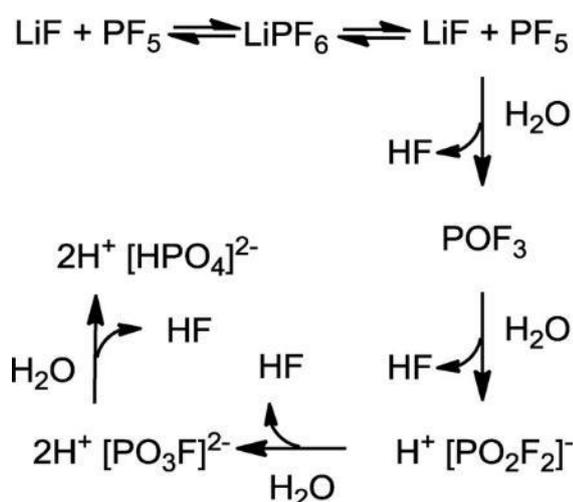


Рисунок 122 – Механизм разложения гексафторфосфата лития в воде [433]

Здесь необходимо отметить, что наличие в ОГ функциональных групп способствует образованию водородных связей с интеркалированными молекулами воды [63, 434-436] (Рисунок 123), содержание которых может достигать 8-12% масс., что было представлено в главе 3 по результатам термогравиметрического анализа (рисунок 50).

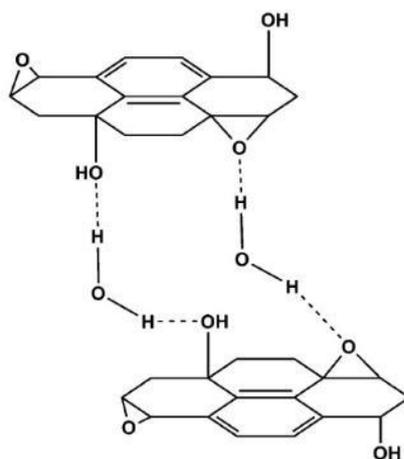


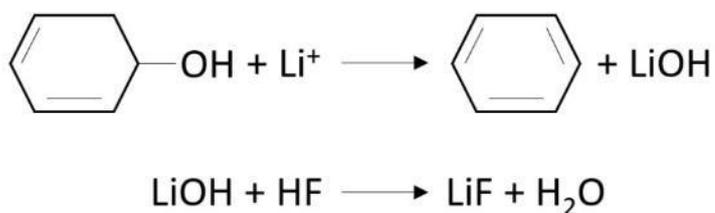
Рисунок 123 – Модель расположения молекул воды между слоями оксида графена [63]

Таким образом, погружение оксида графена в раствор электролита приводит к образованию HF. Далее при смещении электрохимического потенциала в отрицательную область (рисунок 114) происходит взаимодействие ионов лития и гидроксильных функциональных групп с образованием LiOH, который в свою очередь вступая в реакцию с HF образует LiF и H₂O (Рисунок 124 а). При дальнейшем смещении электрохимического потенциала в отрицательную область в реакцию с ионами лития будут вступать эпоксидные группы с образованием Li₂O которые в свою очередь далее вступая в реакцию с HF образуют LiF и H₂O (Рисунок 124 б). Следовательно, процессу электрохимического восстановления оксида графена будет сопутствовать увеличение содержания воды в электролите. Для проверки данного механизма был выполнен анализ (по методу Фишера) влажности электролита в электрохимической ячейке до и после разряда (электрохимического восстановления), результаты которого (Таблица 16) подтверждают предполагаемое суждение.

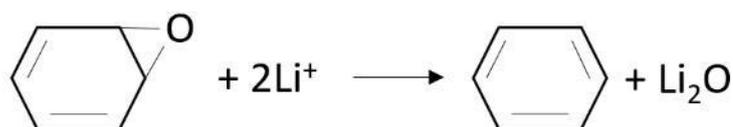
Таблица 16 – Содержание H₂O в электролите

	Содержание H ₂ O, ppm
Исходный электролит	73
После выдержки ОГ электрода в течение 24 часов	170
После разряда	735

Соответственно, схему токообразующего процесса при разряде первичного химического источника тока системы Li|LiPF₆, ЭК, ДМК|ОГ можно описать реакциями, представленными на Рисунке 124. Кроме того, поскольку по предполагаемому механизму на восстановление гидроксильной группы приходится один электрон, а на восстановление эпоксидной группы два электрона можно рассчитать теоретическую емкость оксида графена. Так для образца 5ОГ+1,5 (Таблица 3) общее содержание водорода составляет 2,4% (масс.), при этом в образце содержится 11,41% (масс.) воды (Рисунок 50) на которую по расчетам будет приходиться 1,25% водорода в оксиде графена. Следовательно содержание водорода, относящегося к функциональным группам, составит 1,15%. Для простоты вычислений предположим, что 1,15% водорода приходится на гидроксильные группы. Поскольку по предполагаемому механизму (Рисунок 124 а) на восстановление -ОН групп приходится 1 электрон то по количеству вещества (водорода) можно рассчитать необходимое количество электрического заряда. Таким образом, для восстановления гидроксильных групп в 1 г ОГ потребуется 1098 Кл, что соответствует 305 мАч. Предположим, что кислород общее содержание которого по CHNS-анализу составляет 46,65% (Таблица 3) за минусом кислорода приходящегося на воду (10,15%) и гидроксильные группы (18,2%) относится к эпоксидным группам, по предполагаемому механизму (Рисунок 124 б) на восстановление эпоксидных групп приходится 2 электрона соответственно по количеству вещества (кислорода) можно рассчитать необходимое количество электрического заряда а именно 2194 Кл, что соответствует 609 мАч.



а



b

Рисунок 124 – Схема электрохимического восстановления оксида графена:
 а) восстановление гидроксильных групп; б) восстановление эпоксидных групп

Таким образом, по предполагаемому механизму для полного электрохимического восстановления 1 г. оксида графена потребуется 3292 Кл или 914 мАч. В настоящей работе практически были получены значения 721 мАч/г (таблица 13), расхождение практических значений с теоретическими могут указывать на то что не все кислородсодержащие функциональные группы восстанавливаются, что подтверждается результатами РФЭС (Рисунок 113) демонстрирующими наличие эпоксидных, карбонильных и карбоксильных групп.

Стоит предположить, что более полное восстановление оксида графена будет протекать при меньших токах, однако данный вопрос является не столь значительным поскольку к первостепенным требованиям предъявляемым к катодным материалам первичных химических источников тока кроме удельной разрядной емкости относится ток разряда значения которого ни в меньшей мере определяют область применения гальванических элементов.

7.3 Расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|ОГ

Для оценки энергетических характеристик первичного химического источника тока электрохимической системы Li|LiPF₆, ЭК, ДМК|ОГ был произведен расчет удельной массовой и объемной энергии прототипа ХИТ. При расчетах использовались свойства материалов, применяемых в литиевых ХИТ: длина и ширина электродов; количество электродных пар; толщина и плотность коллектора тока, токоотводов; практические значения ёмкости оксида графена полученные по

результатам электрохимических испытаний в модельных ячейках; толщина и пористость электродов из оксида графена; теоретические значения ёмкости лития (плотность материала); толщина, плотность и пористость сепаратора; состав, плотность и количество электролита в расчёте на единицу пористости материалов. В таблице 17 приведены свойства типовых материалов, применяемых в расчете прототипа ХИТ, в таблице 18 представлены используемые параметры элементов прототипа и расчетные значения массы элементов прототипа ХИТ. Расчет энергетических характеристик прототипа первичного химического источника тока электрохимической системы $\text{Li}|\text{LiPF}_6$, ЭК, ДМК|ОГ позволил установить удельную весовую энергию в 749 Вт·ч/кг и объемную энергию в 1037 Вт·ч/л (Таблица 19).

Таблица 17 – Свойства типовых материалов, применяемых в расчете прототипа первичного химического источника тока электрохимической системы $\text{Li}|\text{LiPF}_6$, ЭК, ДМК|ОГ

Наименование конструкционного элемента	Наименование материала	Толщина, мкм	Плотность, г/см ³
Материал корпуса	Ламинированная алюминиевая фольга (ПП/Ал/ПЭ)	110	1,4
Коллектор тока, токоотвод катода	Алюминиевая фольга	5	2,7
Токоотвод анода	Медь	9	8,93
Анод	Литиевая фольга	90	0,534
Сепаратор (Celgard 2320)	Полипропилен	20	1,4
Электролит (SelectiLyte LP30)	1М LiPF_6 в смеси ЭК:ДМК (1:1) масс.		1,28

Таблица 18 – Расчетные параметры/характеристики элементов прототипа первичного химического источника тока электрохимической системы Li|LiPF₆, ЭК, ДМК|ОГ

Параметры электродного блока	
Длина/ширина электродов, мм	60/40
Количество электродных пар, шт	12
Параметры катода	
Поверхностная масса электродного слоя, мг/см ²	10
Толщина электродного слоя, мкм	50
Пористость, %	20
Поверхностная ёмкость электрода, мАч/см ²	7
Толщина токового коллектора, мкм	5
Параметры анода	
Толщина литиевой фольги, мкм	90
Поверхностная ёмкость электрода, мАч/см ²	8,6
Параметры токоотводов	
Токоотвод катода	
- длина, мм	20
- ширина, мм	5
- толщина, мкм	5
Токоотвод анода	
- длина, мм	20
- ширина, мм	5
- толщина, мкм	9
Сепаратор	
Толщина, мкм	20
Пористость, %	39
Корпус	
Длина/ширина элементов корпуса, мм	70/50
Общая масса материалов электродного блока	
Масса лития, г	0,692
Масса оксида графена, г	2,88
Масса токового коллектора, г	0,194
Масса сепаратора, г	0,319
Масса электролита, г	0,655
Масса корпуса, г	1,078
Масса токоотвода катода, г	0,0081
Масса токоотвода анода, г	0,048

Таблица 19 – Расчетные характеристики прототипа первичного химического источника тока электрохимической системы Li|LiPF₆, ЭК, ДМК|ОГ

Номинальное напряжение, В	2,2
Номинальная емкость, А·ч	2
Номинальный ток разряда, А	1
Масса, г	5,87
Габаритные размеры:	
- длина, мм	42
- ширина, мм	62
- высота, мм	1,63
Удельная весовая энергия, Вт·ч/кг	749
Удельная объемная энергия, Вт·ч/л	1037

Полученные расчетные значения энергетических характеристик прототипа первичного химического источника тока электрохимической системы Li|LiPF₆, ЭК, ДМК|ОГ для сравнения были сопоставлены с основными характеристиками первичных химических источников тока выпускаемых промышленностью (таблица 20) эксплуатационные характеристики которых позволяют производить разряд при токах C/60-C/2. Сравнительный анализ продемонстрировал, что значения удельной весовой энергии прототипов первичного ХИТ на основе оксида графена превышают значения первичных литиевых ХИТ выпускаемых промышленностью на 25-390%.

Таблица 20 – Сравнительные характеристики литиевых первичных химических источников тока [437, 438]

Элемент/свойство	Среднее напряжение	Удельная весовая энергия, Втч/кг	Удельная мощность
Li SO ₂	2,9-2,7	260-280	Высокая
Li SOCl ₂	3,6-3,4	450-600 (катушка) 200-450 (спираль)	От средней до высокой
Li MnO ₂	3,0-2,8	250-300 (катушка) 150-230 (спираль)	Средняя
Li CF _x	2,8-2,6	200-250 (малая) 530-600 (большая)	От низкой до средней
Li ОГ	2,3-2,1	749	Высокая

7.4 Выводы

По результатам исследования продуктов, образующихся на поверхности ОГ представлен токообразующий процесс электрохимического восстановления оксида графена в литиевом электролите. Установлено, что протонный тип проводимости оксида графена является достаточным условием для начала осуществления процесса электрохимического восстановления. Определено, что при электрохимическом восстановлении ОГ на его поверхности образуется LiF , который в свою очередь формируется при взаимодействии LiOH и Li_2O с HF , при этом гидроксид лития является продуктом взаимодействия гидроксильных групп и Li^+ , а оксид лития продуктом взаимодействия эпоксидных групп и Li^+ . Плавиковая кислота образуется путем взаимодействия содержащихся в ОГ молекул воды с PF_6^- . Механизм электрохимического восстановления оксида графена подтверждается увеличивающимся содержанием воды в растворе электролита по мере восстановления, поскольку вода образуется в результате реакции LiOH и Li_2O с HF . Произведен расчет, в соответствии с которым для полного электрохимического восстановления 1 г. оксида графена потребуется 3292 Кл или 914 мАч. Таким образом, емкость электрохимического восстановления оксида графена может являться индикатором степени окисленности оксида графена дополняющий известные аналитические методики.

На основе практических результатов произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы $\text{Li}|\text{ОГ}$ с удельной (весовой) энергоемкостью, достигающей 749 Втч/кг, что превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-390%.

Заключение и выводы

О действительной перспективности графеновых материалов можно судить по увеличивающемуся из года в год количеству соответствующих данной тематике научных публикаций, профильных конференций, исследовательских программ. Такой большой интерес вызван практически подтвержденными уникальными свойствами графена, а именно высокими значениями электропроводности, теплопроводности, прочности, площади поверхности, светопропускания, при этом относящийся к группе графеновых материалов оксид графена, который к тому же исторически был получен ранее графена представлен как полупродукт в технологии получения восстановленного оксида графена – материала очень близкого по свойствам к идеальному графену. Однако для оксида графена характерны не менее важные свойства, такие как: гидрофильность, протонная проводимость, высокая реакционная способность, возможность получения материала с заданным химическим составом или формой, что в случае установления прямого применения представленных свойств позволит рассматривать оксид графена как самостоятельный наноматериал. Одно из наиболее перспективных на сегодняшний день применений оксида графена – использование его в качестве электродного материала в химических источниках тока. В ООО «АкКо Лаб» велись успешные исследования по созданию химических источников тока с использованием в качестве электродных материалов «классических» неорганических оксидов, таких как NMC, LCO, LMO, используя этот опыт были проведены первые эксперименты и впервые продемонстрировано, что окислительно-восстановительная система оксид графена-графен пригодна в качестве электродного материала для работы химических источников тока, что открывало большие перспективы для развития этого направления. В связи с чем, в представленной работе был проведен комплекс исследований физико-химических свойств оксида графена в зависимости от условий синтеза и восстановления, условий получения и формы объектов исследования. Были разработаны: spin coating и dip coating методики получения тонких пленок оксида графена; новый способ получения тонких пленок восстановленного оксида графена направленной

термообработкой поверхности водной дисперсии оксида графена; методика получения микросфер из восстановленного оксида графена путем смешения масла с водной дисперсией оксида графена; методика получения аэрогелей из оксида графена; методика получения гетероструктур ОГ/Al/ОГ где слои оксида графена были получены методом dip coating а слои алюминия методом магнетронного напыления. Были установлены и проанализированы изменения свойств объектов исследования от условий получения, условий термообработки, применяемых восстановителей. Полученные результаты послужили основой в исследовании возможности применения оксида графена во вторичных химических источниках тока (литий-ионных аккумуляторах) в качестве: добавки в катодные материалы а именно покрытия из восстановленного оксида графена на поверхности микрочастиц катодного материала состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$; ингибитора коррозии коллектора тока а именно покрытия из оксида графена на поверхности алюминиевого токоотвода; анодного материала в виде полых сфер из восстановленного оксида графена; катодных материалов в виде пленок, порошков и аэрогелей оксида графена. При этом результаты электрохимических исследований оксида графена позволили установить высокие значения электрохимического потенциала по отношению к литию и высокие значения необратимой разрядной емкости зависящие от площади поверхности объектов исследования, что указало направление дальнейших исследований, а именно установление влияния степени окисленности и площади поверхности на емкостные характеристики аэрогелей на основе оксида графена. Кроме того, комплексом физико-химических методов исследований был проведен анализ аэрогелей на основе оксида графена по мере разряда. В результате которого установлено, что при электрохимическом восстановлении оксида графена на его поверхности образуются частицы размером около 20 нм, количество которых при разряде до 2,0 В увеличивается, а при достижении напряжения 1,5 В наблюдается достаточно плотный слой частиц, который при достижении напряжения 1 В приобретает вид сплошного массивного покрытия, также была установлена зависимость изменения содержания кислородсодержащих функциональных групп по мере разряда.

Результаты позволили установить продукты, образующиеся при разряде на поверхности оксида графена, что в свою очередь послужило основой для установления токообразующих процессов. Таким образом, представленная цепочка последовательных взаимосвязанных исследований оксида графена позволила установить практическую возможность его прямого применения в качестве высокоэнергоемкого катодного материала первичного литиевого химического источника тока, что в свою очередь имеет важное социально-экономическое и хозяйственное значение поскольку высокоэнергоемкие первичные химические источники тока открывают широкие возможности для автономных электронных устройств.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты создают задел для технических и технологических решений по применению оксида графена, а сведения о электрохимических свойствах функциональных материалов на основе оксида графена будут востребованы в лабораторных и технологических процессах при проектировании и прогнозировании характеристик инновационных химических источников тока, внедрение которых позволит внести значительный вклад в научно-техническое развитие.

Решение поставленных в работе задач по разработке физико-химических принципов создания и исследованию свойств функциональных наноструктурных материалов (покрытия, пленки, сферы, аэрогели) на основе оксида графена позволили сделать следующие выводы:

1. Впервые проведено направленное систематическое физико-химическое исследование оксида графена в различных формах, и на основе его результатов созданы первые графен-содержащие образцы литиевых химических источников тока с хорошими эксплуатационными характеристиками;

2. Установлена возможность варьирования содержанием кислорода в оксиде графена путем изменения физико-химических условий синтеза. Определено, что содержание кислорода в оксиде графена в большей степени зависит от длительности проведения стадии окисления чем от концентрации

окислителя, установлено снижение содержания углерода по мере увеличения времени окисления с 80 % масс до 69,1% масс.;

3. Установлена возможность получения прозрачных пленок из спиртовой дисперсии оксида графена методом spin coating со светопропусканием от 74 до 88 % и удельным поверхностным электрическим сопротивлением от 7,7 до 26,8 кОм/□. Установлено, что снижение удельного электрического поверхностного сопротивления пленок с толщиной, не превышающей 37 нм полученных из дисперсии оксида графена методом dip coating от 75 до 8 кОм/□ пропорционально увеличению температуры восстановления;

4. Разработан ранее не встречающийся в литературных источниках способ получения многослойных пленок из восстановленного оксида графена на поверхности водной дисперсии оксида графена путем их образования при направленной термической обработке поверхности водной дисперсии оксида графена потоком горячего воздуха. Установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок от времени термообработки, толщина образующихся пленок увеличивается от 1 мкм при поверхностной термообработке в течении 5 минут до 12,25 мкм при поверхностной термообработке в течении 30 минут, при этом удельное электрическое сопротивление образцов уменьшается с $11,3 \times 10^6$ Ом/□ при поверхностной термообработке в течении 5 минут до $1,45 \times 10^6$ Ом/□ при поверхностной термообработке в течении 30 минут;

5. Установлена принципиальная возможность создания наногетероструктурных пленок ОГ/Al/ОГ путем чередования методики dip coating для нанесения оксида графена и магнетронного напыления для нанесения слоев алюминия. Установлена зависимость толщины образующегося покрытия оксида графена от скорости извлечения подложки из дисперсии ОГ. Выявлен эффект повторения структуры поверхности покрытия оксида графена слоем наночастиц алюминия;

6. Разработана методика получения полых микросфер из восстановленного оксида графена. Установлено, что в зависимости от скорости подачи и температуры масла, скорости перемешивания дисперсии оксида графена возможно изменять

диаметр и объемную структуру образующихся сфер, условия термической обработки позволяют изменять степень восстановления оксида графена;

7. Разработана методика изготовления электродов на основе аэрогелей из оксида графена. Определено, что структура аэрогелей представляет собой сообщающиеся поры открытого типа. Установлена возможность изменения площади поверхности аэрогелей с 15,34 м²/г до 26,66 м²/г, и диаметра пор от 20-50 мкм до 8 мкм;

8. Установлена возможность модификации катодного материала состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) тонкопленочным покрытием из восстановленного оксида графена полученного путем обработки порошкообразного катодного материала в спиртовой дисперсии оксида графена с последующей высокотемпературной обработкой. Определены основные емкостные характеристики модифицированных катодных материалов, демонстрирующие в сравнении с исходным NMC увеличение разрядной емкости при токах разряда в 5С. Определено, что в слаботочных режимах работы катодный материал содержащий покрытие из восстановленного оксида графена продемонстрировал меньшие значения разрядной емкости (не более 147 мА·ч/г) в сравнении с катодным материалом (174 мА·ч/г) не имеющим подобного покрытия;

9. Определено, что пленка из восстановленного оксида графена на поверхности токового коллектора катода литий-ионного аккумулятора способствует улучшению циклического ресурса и емкостных характеристик катода ЛИА;

10. Установлена возможность применения полых сфер из восстановленного оксида графена в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора, обладающего удельной емкостью в 185 мА·ч/г;

11. Установлена возможность использования оксида графена в качестве электроактивного материала положительного электрода вторичного литиевого ХИТ. Определено изменение удельной емкости электроактивного материала в зависимости от используемой формы ОГ в электроде. Так оксид графена в пленкообразной форме имеет разрядную емкость 50 мА·ч/г. Оксид графена

используемый в порошкообразной форме, продемонстрировал значение удельной емкости на уровне 77 мА·ч/г, оксид графена используемый в форме аэрогеля 122 мА·ч/г, что связано с увеличивающейся площадью поверхности исследуемых материалов;

12. Установлена принципиальная возможность использования оксида графена в качестве катодного материала первичного литиевого химического источника тока. Установлена зависимость изменения емкостных характеристик пористых ОГ электродов от площади поверхности, толщины слоя активного материала и токов разряда. Так по мере увеличения площади поверхности пористых электродов с 15 до 26 м²/г увеличивается их удельная емкость с 404 до 640 мА·ч/г. Установлена зависимость изменения емкостных характеристик оксида графена от содержания кислорода, так по мере увеличения содержания кислорода в оксиде графена с 16,6 по 24,45 % масс. увеличивается удельная разрядная емкость материала с 367 до 721 мА·ч/г и разрядное напряжение с 1,75 до 2,5В.

13. Установлено изменение структуры связей в оксиде графена по мере протекания электрохимического восстановления, так по результатам РФЭС отношение $sp^2/C1s$ для исходного образца составило 0,45, для образца после разряда до 2,5 В 0,52, для образца после разряда до 2,0 В 0,53, для образца после разряда до 1,5 В 0,54 и для образца после разряда до 1 В 0,65, что демонстрирует зависимость разрядной емкости оксида графена от содержания кислородсодержащих функциональных групп. Таким образом, емкость электрохимического восстановления оксида графена может являться индикатором степени окисленности оксида графена дополняющим известные аналитические методики. Установлено, что по мере снижения напряжения при электрохимическом восстановлении оксида графена на его поверхности образуются частицы размером около 20 нм, количество которых при разряде до 2,0 В увеличивается, а при достижении напряжения 1,5 В наблюдается достаточно плотный слой частиц, который при напряжении 1 В приобретает вид сплошного массивного покрытия. По результатам исследования продуктов, образующихся на поверхности ОГ, представлен предполагаемый токообразующий процесс

электрохимического восстановления оксида графена. Определено, что при электрохимическом восстановлении ОГ на его поверхности образуется LiF, который в свою очередь формируется при взаимодействии LiOH и Li₂O с HF, при этом гидроксид лития является продуктом взаимодействия гидроксильных групп и Li⁺, а оксид лития продуктом взаимодействия эпоксидных групп и Li⁺. Произведен расчет, в соответствии с которым для полного электрохимического восстановления 1 г оксида графена потребуется 3292 Кл или 914 мА·ч, что указывает на перспективность создания на основе оксида графена высокоэнергоемких первичных литиевых химических источников тока, что было подтверждено экспериментально (получены практические значения разрядной емкости 721 мА·ч/г). Установлено, что разрядная емкость оксида графена превышает значения разрядной емкости известных катодных материалов используемых при производстве первичных химических источников тока в 1,6-3,2 раз. На основе практических результатов произведен расчет модели прототипа гальванического элемента электрохимической системы Li|ОГ, удельная (весовая) энергоемкость которого достигает 749 Вт·ч/кг, что превышает значения удельной (весовой) энергоемкости литиевых гальванических элементов выпускаемых промышленностью на 25-390%.

Список сокращений и условных обозначений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия
- ВОГ – восстановленный оксид графена;
- ДВ – деионизованная вода
- ДМА – диметилацетамид
- ДМК – диметилкарбонат
- ДМСО – диметилсульфоксид
- ДМФ – диметилформаид
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- КРС – комбинационное рассеяние света
- ЛИА – литий-ионный аккумулятор
- НМП – N-метилпирролидон
- НРЦ – напряжение разомкнутой цепи
- ОГ – оксида графена;
- ОМ – оптическая микроскопия
- ОУМ – окисленные углеродные материалы
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПК – пропиленкарбонат
- ПП – полипропилен
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- ПЭ – полиэтилен
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- СК – суперконденсатор
- ССГ – слоистые соединения графита
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ТГФ – тетрагидрофуран
- ЭК – этиленкарбонат
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

GFET – graphene-based field effect transistor

HRTEM – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

NMC – $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$

OLED – organic light-emitting diode

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO/TS80004-13 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials 2017. P. 21
2. Ferrari A. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 4598-4810 DOI: 10.1039/C4NR01600A
3. Wick P. Classification framework for graphene-based materials // *Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. P. 7714-7718 DOI: 10.1002/anie.201403335
4. Bianco A. All in the graphene family - a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // *Carbon*. 2013. Vol. 65. P. 1-6. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038
5. Worsley M. A., Olson T. Y., Lee J. R. High surface area, sp²-cross-linked three-dimensional graphene monoliths // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. Vol. 2. №8. P. 921-925. DOI: 10.1021/jz200223x
6. Baringhaus J., Ruan M., Edler F. Exceptional ballistic transport in epitaxial grapheme nanoribbons // *Nature*. 2014. DOI:10.1038/nature12952
7. Sun H., Xu K., Lu G. Graphene-suported silver nanoparticles for pH-neutral electrocatalytic oxygen reduction // *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2014. Vol. 13. №4. P. 789-794
8. Papageorgiou D. G. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // *Progress in Materials Science*. 2017. Vol. 90. P. 75-127
9. Meyer J., Geim A., Katsnelson M. The structure of suspended graphene sheets // *Nature*. 2007. Vol. 446. P. 60-63 DOI: 10.1038/nature05545
10. Balandin A. A. Superior thermal conductivity of single-layer graphene // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. № 3. P. 902-907
11. Li X., Zhu Y., Cai W. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. № 12. P. 4359-4363
12. Choi W. Synthesis of graphene and its applications: a review // *Crit. Rev. Sol. State*. 2010. Vol. 35. P. 52-71

13. Leon V., Gonzalez-Dominguez J. M., Fierro J. L. G., Prato M., Vazquez E. Production and stability of mechanochemically exfoliated graphene in water and culture media // *Nanoscale*. 2016. Vol 8. P. 14548-14555 DOI: 10.1039/C6NR03246J
14. Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // *Science*. 2008. Vol. 321. № 5887. P. 385-388 DOI: 10.1126/science.1157996
15. Park S., Kwon O., Lee S., Song H., Park T., Jang J. Ultrasensitive flexible graphene based field-effect transistor (FET) – type bioelectronic nose // *Nano Letters*. 2012. Vol. 12. № 10. P. 5082-5090 DOI: 10.1021/nl301714x
16. Sagade A. A., Neumaier D., Schall D., Otto M., Pesquera A., Centeno A., Elorza A. Z., Kurz H. Highly air stable passivation of graphene based field effect devices // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 3558-3564 DOI: 10.1039/C4NR07457B
17. Bhupendra S., Jong-Hyun A. Graphene based field effect transistors: efforts made towards flexible electronics // *Solid-State Electronics*. 2013. Vol. 89. P. 177-188 DOI: 10.1016/j.sse.2013.08.007
18. Kiani F. Self-limited growth of large-area monolayer graphene films by low pressure chemical vapor deposition for graphene-based field effect transistors // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. № 17. P. 15010-15017. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.024
19. Li Y. Graphene interdigital electrodes for improving sensitivity in a Ga₂O₃:Zn deep-ultraviolet photoconductive detector // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11. № 1. P. 1013-1020 DOI 10.1021/acsami.8b14380
20. Meireles L., Barcelos I., Ferrari G. Synchrotron infrared nanospectroscopy on a graphene chip // *Lab Chip*. 2019. Vol. 19. P. 3678-3684. DOI: 10.1039/C9LC00686A
21. Rahmanshahi M. Infrared photodetectors based on graphene metal nano clusters // *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. 2018. Vol. 31. P. 173-179 DOI: 10.1016/j.photonics.2018.05.006.

22. Ezanuddin A. A., Ismail A. H. Tuning graphene surface resistance for a 52 GHz nano-antenna // *Applied Mechanics and Materials*. 2015. Vol. 754. P. 1151-1155. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.1151
23. Sharma V., Jha P. K. Enhancement in power conversion efficiency of edge-functionalized graphene quantum dot through adatoms for solar cell applications // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2019. Vol. 200. P. 109908. DOI 10.1016/j.solmat.2019.04.030
24. Rosli N. N. A review of graphene based transparent conducting films for use in solar photovoltaic applications // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2019. Vol. 99. P. 83-99. DOI 10.1016/j.rser.2018.09.011
25. Chang Q. Hybrid graphene quantum dots and graphene foam nanosheets for dye-sensitized solar cell electrodes // *Energy Technology*. 2016. Vol. 4. № 2. P. 256-262. DOI 10.1002/ente.201500194
26. Iu Y. Asymmetric supercapacitor based on MnO₂ and Fe₂O₃ nanotube active materials and graphene current collectors // *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018. Vol. 15. P. 98-106 DOI: 10.1016/j.nanoso.2017.08.010
27. Kim S. Y. Few-layer graphene coated current collectors for safe and powerful lithium ion batteries // *Carbon*. 2019. Vol. 153. P. 495-503. DOI 10.1016/j.carbon.2019.07.032
28. Wang Y., Gan F., Chen K. Graphene composite plastic film as current collector for aluminum-graphite batteries // *Materials Letters*. 2019. Vol. 254. P. 436-439 DOI: 10.1016/j.matlet.2019.06.082
29. Cutroneo M. Localized modification of graphene oxide properties by laser irradiation in vacuum // *Vacuum*. 2019. Vol. 165. P. 134-138. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.04.012
30. Romero F. J. Laser-fabricated reduced graphene oxide memristors // *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. 2019. Vol. 9. № 6. DOI 10.3390/nano9060897
31. Wang M. A selector device based on graphene-oxide heterostructures for memristor crossbar applications // *Applied Physics A. Materials Science & Processing*. 2015. Vol. 120. № 2. P. 403-407 DOI: 10.1007/s00339-015-9208-y

32. Porro S. Memristive devices based on graphene oxide // *Carbon*. 2015. Vol. 85. P. 383-396. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.01.011
33. Kim H. All-graphene-battery: bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries // *Scientific Reports*. 2014. Vol. 1. P. 1-8 DOI: 10.1038/srep05278
34. Ervin M. Thermal processing for graphene oxide supercapacitor electrode reduction and wetting // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2016. Vol. 46. № 10. P. 1075-1084. DOI: 10.1007/s10800-016-0991-8
35. Toporovska L. Zinc oxide: reduced graphene oxide nanocomposite film for heterogeneous photocatalysis // *Optical and Quantum Electronics*. 2020. Vol. 52. № 21. DOI: 10.1007/s11082-019-2132-1
36. Xu B. Graphene oxide-functionalized long period fiber grating for ultrafast label-free glucose biosensor // *Materials Science and Engineering: C (Materials for Biological Applications)*. 2020. Vol. 107. P. 292-298 DOI: 10.1016/j.msec.2019.110329
37. Mahato K. Novel electrochemical biosensor for serotonin detection based on gold nanorattles decorated reduced graphene oxide in biological fluids and invitro model // *Biosensors and Bioelectronics*. 2019. Vol. 142. P. 349-356 DOI: 10.1016/j.bios.2019.111502
38. Arora K. Electrochemical hydrogen gas sensing employing palladium oxide/reduced graphene oxide (PdO-RGO) nanocomposites // *IEEE Sensors Journal*. 2019. Vol. 19. № 18. P. 8262-8271 DOI: 10.1109/JSEN.2019.2918360
39. Liu Q. Gas permeation through double-layer graphene oxide membranes: the role of interlayer distance and pore offset // *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 209. P. 419-425 DOI: 10.1016/j.sePur.2018.07.044
40. Brodie B. C. On the Atomic Weight of Graphite // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1859. Vol. 149. P. 249-259. DOI: 10.1098/rstl.1859.0013. JSTOR 108699.
41. Feicht P. Brodie's or Hummers' method: oxidation conditions determine the structure of graphene oxide // *Chemistry - A European Journal*. 2019. Vol. 25. № 38. P. 8955-8959 DOI: 10.1002/chem.201901499

42. Talyzin A. V. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials // Carbon. 2017. Vol. 115. P. 430-440 DOI: 10.1016/j.carbon.2016.12.097
43. Peierls R. E. Quelques proprietes typiques des corps solides // Ann. I. H. Poincare. 1935. Vol. 5. P. 177-222
44. Landau L. D. Zur theorie der phasenumwandlungen // II. Phys. Z. Sowjetunion. 1937. Vol. 11. P. 26-35
45. Wallace P. R. The Band Theory of Graphite // Physical Review. 1947. Vol. 71. P. 622-634. DOI:10.1103/PhysRev.71.622
46. Ruess G., Vogt F. Höchstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd // Monatshefte für Chemie (in German). 1948. Vol. 78. № 3-4. P. 222-242. DOI: 10.1007/BF01141527
47. Galande C., Gao W., Mathkar A., Dattelbaum A. M., Narayanan T. N., Mohite A. D., Ajayan P. M. Science and Engineering of Graphene Oxide // Particle & Particle Systems Characterization. 2014. Vol. 31. P. 619-638. DOI: 10.1002/Psc.201300232
48. Oshima C., Nagashima A. Ultra-thin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surface // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. Vol. 9 P. 1-20. DOI: 10.1088/0953-8984/9/1/004
49. Boehm H. P., Setton R., Stump E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds // Carbon. 1986. Vol. 24. P. 241. DOI: 10.1016/0008-6223(86)90126-0
50. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. 2005. Vol. 438. P. 197-200. DOI: 10.1038/nature04233
51. Chen D., Feng H., Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications // Chemical Reviews. 2012. Vol. 112. № 11. P. 6027-6053 DOI: 10.1021/cr300115g

52. Yogesh G. K. Laser-induced transformation of graphene into graphene oxide nanospheres (GONs) // *Materials Research Bulletin*. 2019. Vol. 115. P. 227-234. DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.03.030
53. Oliveira A. E. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization // *Journal of Materials Science*. 2018. Vol. 53. № 17. P. 12005-12015. DOI: 10.1007/s10853-018-2473-3
54. Mendonca D. The role of sulfate in the chemical synthesis of graphene oxide // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. Vol. 215. P. 203-210. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.022
55. Vats N. Electron microscopy of polyoxometalate ions on graphene by electrospray ion beam deposition // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10. № 10. P. 4952-4961 DOI: 10.1039/c8nr00402a
56. Nekahi A., Marashi S., Fatmesari D. Modified structure of graphene oxide by investigation of structure evolution // *Bulletin of Materials Science*. 2015. Vol. 38. № 7. P. 1717-1722 DOI: 10.1007/s12034-015-1049-y
57. Almeida De Mendonca J. P. Structural and vibrational study of graphene oxide via coronene based models: theoretical and experimental results // *Materials Research Express*. 2016. Vol. 3. № 5. DOI: 10.1088/2053-1591/3/5/055020
58. Yin D. A. Computational infrared spectroscopic study of graphene oxide // *Journal of Chemical Physics*. 2013. Vol. 139. № 8. DOI: 10.1063/1.4818539
59. Khan Q. A. Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method // *Cogent Chemistry*. 2017. Vol. 3. № 1. DOI: 10.1080/23312009.2017.1298980
60. Lerf A. Structure of graphite oxide revisited // *Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Vol. 102. № 23. P. 4477-4482
61. Aliyev E. Structural characterization of graphene oxide: surface functional groups and fractionated oxidative debris // *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*. 2019. Vol. 9. № 8. DOI: 10.3390/nano9081180
62. Qiao Q. Graphene oxide model with desirable structural and chemical properties // *Carbon*. 2019. Vol. 143. P. 566-577 DOI: 10.1016/j.carbon.2018.11.063

63. Dreyer D. R., Todd A. D., Bielawski C. W. Harnessing the chemistry of graphene oxide // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. P. 5288. DOI: 10.1039/c4cs00060a
64. Zhang F. Adsorption of different types of surfactants on graphene oxide // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 276. P. 338-346 DOI: 10.1016/j.molliq.2018.12.009
65. Илькевич Л. В., Ткаченко Т. Б., Самаров А. В., Бурцев А. А., Созинов С. А., Хицова Л. М., Попова А. Н., Барнаков Ч. Н., Козлов А. П. Получение оксида графена из терморасширенного графита и изучение его физико-химических свойств // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2018. № 6. С. 986-990.
66. Wuamprakhon P. Layered manganese oxide nanosheets coated on N-doped graphene aerogel for hydrazine detection: Reaction mechanism investigated by in situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 808. P. 124-132 DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.12.003
67. Решетникова А. К., Звягина А. И., Енакиева Ю. Ю., Арсланов В. В., Калинина М. А. Послойная сборка металлорганических каркасов на основе карбоксилированного перилена на темплатных монослоях оксида графена // *Коллоидный журнал*. 2018. Т. 80. № 6. С. 711-718.
68. Poo-Arporn Y. The development of disposable electrochemical sensor based on Fe₃O₄-doped reduced graphene oxide modified magnetic screen-printed electrode for ractopamine determination in pork sample // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019. Vol. 284. P. 164-171 DOI: 10.1016/j.snb.2018.12.121
69. Abdel-Motagaly A. T. Fast technique for the purification of as-prepared graphene oxide suspension // *Diamond and Related Materials*. 2018. Vol. 86. P. 20-28 DOI: 10.1016/j.diamond.2018.04.006
70. Gawai U. P. Doping effect on the local structure of metamagnetic Co doped Ni/NiO:GO core-shell nanoparticles using X-ray absorption spectroscopy and the pair distribution function // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21. № 3. P. 1294-1307 DOI: 10.1039/c8cp05267k

71. Abaei A., Zeeb M., Es-Haghi A. Magnetic dispersive solid-phase extraction based on graphene oxide/Fe₃O₄ and polythionine nanocomposite followed by atomic absorption spectrometry for zinc monitoring in water, flour, celery and egg // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2018. Vol. 98. № 9. P. 3571-3579 DOI: 10.1002/jsfa.8873
72. Опенов Л. А., Подливаев А. И. Взаимодействие дефектов Стоуна-Уэльса в графене // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. Вып. 7. С. 1450-1454
73. Mohan V., Liu D., Jayaraman K., Stamm M., Bhattacharyya D. Improvements in electronic structure and properties of graphene derivatives // *Adv. Mater. Lett.* 2016. Vol. 7. P. 421-429. DOI: 10.5185/amlett.2016.6123
74. Perrozzi F., Prezioso S., Ottaviano L. Graphene oxide: from fundamentals to applications // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2014. Vol. 27. doi:10.1088/0953-8984/27/1/01300.
75. Абакумов А. А., Бычко И. Б., Николенко А. С., Стрижак П. Е. Зависимость структуры многослойного оксида графена от степени графитизации исходного графита // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2018. Т. 54. № 3. С. 168-174.
76. Liang W., Chen X., Sa Y., Feng Y., Wang Y., Lin W. Graphene oxide as a substrate for Raman enhancement // *Applied Physics A*. 2012. Vol. 109. P. 81-85. DOI: 10.1007/s00339-012-7051-y
77. Muzyka R.; Drewniak S.; Pustelny T.; Chrubasik M.; Gryglewicz G. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy // *Materials*. 2018. Vol. 11. DOI: org/10.3390/ma11071050
78. Moulder J. F *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben – MN: Perkin-Elmer Corporation, 1992. – 160 p. – ISBN 0-9627026-2-5
79. Yang D Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by x-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy // *Carbon*. Vol. 47. P. 45-52

80. Estrade-Szwarczopf H. XPS photoemission in carbonaceous materials: a defect peak beside the graphitic asymmetric peak // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 13-21
81. Mattevi C., Eda G., Agnoli S, Miller S, Mkhoyan A. K, Celik O., Mastrogiovanni D., Granozzi G., Garfunkel E., Chhowalla M. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 77-83
82. Li W., Gedde U. W., Hillborg H. Structure and electrical properties of silicone rubber filled with thermally reduced graphene oxide // *IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation*. 2016. Vol. 23. № 2. P. 1156-1163 DOI: 10.1109/TDEI.2015.005485
83. Haque A. Large magnetoresistance and electrical transport properties in reduced graphene oxide thin film // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2018. Vol. 54. № 12. P. 1-9 DOI: 10.1109/TMAG.2018.2873508
84. Zhang C., Dabbs D. M., Liu L.-M., Aksay I. A., Car R., Selloni A. Combined effects of functional groups, lattice defects, and edges in the infrared spectra of graphene oxide // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. 18167-18176. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02727
85. Ding J. An ultrahigh thermal conductive graphene flexible paper // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. P. 16871-16878. DOI: doi.org/10.1039/C7NR06667H
86. Treossi E., Melucci M., Liscio A., Gazzano M., Samori P., Palermo V. High-Contrast Visualization of Graphene Oxide on Dye-Sensitized Glass, Quartz, and Silicon by Fluorescence Quenching // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131. P. 15576–15577. doi:10.1021/ja9055382
87. Russier J., Treossi E., Scarsi A., Perrozzi F., Dumortier H., Ottaviano L., Bianco A. Evidencing the mask effect of graphene oxide: a comparative study on primary human and murine phagocytic cells. *Nanoscale*. 2013. Vol. 5. P. 11234. doi:10.1039/c3nr03543c
88. Song J., Xinzhi W., Chang-Tang C. Preparation and Characterization of Graphene Oxide // *Journal of Nanomaterials*. 2014. Vol. Article ID 276143. DOI: 10.1155/2014/276143

89. Emiru T. F., Ayele D. W. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production // *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2017. Vol. 4. p. 74-79/ DOI:10.1016/j.ejbas.2016.11.002
90. Feng H. Reduced polyaniline decorated reduced graphene oxide/polyimide nanocomposite films with enhanced dielectric properties and thermostability // *Composites: Part A, Applied Science & Manufacturing*. 2018. Vol. 109. P. 578-584 DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.03.035
91. Шапранов В. В. Анодное окисление углей и графита / В. В. Шапранов, А. П. Ярошенко // *Химия и физика угля: сб. науч. тр. Киев: Наук.думка, 1990. с.91-119.*
92. Тарасович М. Р. Электрохимия углеродных материалов / М. Р. Тарасевич. М. Наука, 1984. 253 с.
93. Forsman W. C. Chemistry of graphite intercalation by nitric acid / W. C. Forsman, F. L.Vogel, D. E.Carl, J. Hoffman // *Carbon*. 1978. Vol.16. №4. p 269-271.
94. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L. B., Lu W., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. № 8. p. 4806-4814
95. Metrot. A. Charge transfer reactions during oxidation of graphite in H₂SO₄ / A. Metrot, J. E. Fisher // *Synth. Met.*1981. Vol. 3. №3-4. p.201-207.
96. Fujii R. Studies on graphite bisulfate lamellar compounds / R. Fujii // *Technocrat (Japan)*. 1978. Vol. 11. № 5. P.102-106.
97. Kovtyukhova N., Buzaneva E., Senkevich A. Ultrathin supported graphite oxide and carbon films // *Carbon*. 1998. Vol. 36. № 5-6. p. 549-554
98. Kovtyukhova N., Ollivier P. J., Martin B. R., Mallouk T. E., Chizhik S. A., Buzaneva E. V., Gorchinskiy A. D. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations // *Chem. Mater*. 1999. Vol. 11. № 3. p. 771-778.
99. Островский В. С. Искусственный графит / В. С. Островский, Ю. С. Виргильев, В. И. Костиков, К. И. Сысков. М.: Металлургия. 1986. 272 с.

100. Сорокина Н. Е., Хасков М. А., Авдеев В. В., Никольская И. В. // Взаимодействие графита с серной кислотой в присутствии KMnO_4 Журнал общей химии. 2005. Т. 75. № 2. С. 184-191.
101. Гойхман А. Ш. Высокомолекулярные соединения включения / А. Ш. Гойхман, В. П. Соломко. Киев: Наукова думка. 1982. 192 с.
102. Шапранов В. В. Получение вермикулярного графита / В. В. Шапранов, А. П. Ярошенко, В. А. Кучеренко, В. А. Шабловский // Химия твердого топлива. 1987. Т. 8, № 1. с. 126-130.
103. Афанасов И. М., Шорникова О. Н., Власов И. И., Коган Е. В., Селезнев А. Н., Авдеев В. В. Пористые углеродные материалы на основе терморасширенного графита // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 2. С. 171-175.
104. Flowers L. C. Reversible osmosis experiments with graphitic oxide membranes / L. C. Flowers, D. E. Sestrich, D. Berg // Appl. Polym. Symp. 1970. № 13. p. 85-104.
105. Ebert L. B. Intercalation compounds of graphite / L. B. Ebert // Ann. Rev. Mater. Sci. 1976. Vol. 6. p. 181-211.
106. Новиков Ю. Н. Слоистые соединения графита со щелочными металлами / Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин // Успехи химии. 1971. Т. 40. вып. 9. с. 1568-1592.
107. Boer L. H. Graphitic oxide. III. The thermal decomposition of graphitic oxide / L. H. Boer, A. B. Doorn // Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen – 1958. Ser. B 61. № 1. p. 17-21.
108. Beck F. The role of solvated acid in the electrochemical behaviour of graphite intercalation compounds / F. Beck, H. Krohn // Synth. Met. 1986. Vol. 14. № 1-2. p. 137-149.
109. Flowers L. C. Reversible osmosis experiments with graphitic oxide membranes / L. C. Flowers, D. E. Sestrich, D. Berg // Appl. Polym. Symp. 1970. № 13. p. 85-104.
110. Olsen L. C. Expanded pyrolytic graphite: structural and transport properties / L. C. Olsen, S. E. Seeman, H. W. Scott // Carbon. 1970. Vol. 8. № 1. p. 85-93.

111. Дубинин М. М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей // Успехи химии. 1955. № 24. с. 513-526
112. Дубинин М. М. Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во. 1957. с. 9-33
113. Будаева А. Д., Золтоеv Е. В., Жамбалова Б. С. Выделение гуминовых кислот из окисленных бурых углей и их сорбционные свойства // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № 3. с. 14-20.
114. Клименко Н. А., Савчина Л. А., Козятник И. П., Малышева М. Л., Полякова Т. В. Влияние различных режимов окисления на изменение структурных характеристик активного угля // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 5. с. 478-489.
115. Амирханова А. К., Аккулова З. Г. Синтез и ионообменные свойства аминопроизводных окисленных углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. № 3. с. 231-235.
116. Алехнович А. Н Технические характеристики и реакционные свойства окисленных углей // Энергетик. 2010. № 8. с. 16-20.
117. Marsh H., Foord A. D., Mattson J. S., Thomas J. M., Evans E. L. Surface oxygen complexes on carbons from atomic oxygen: An infrared (IRS), high-energy photoelectron spectroscopic (XPS), and thermal stability study // Journal of Colloid and Interface Science 1974. Vol 49. p. 368-382. doi:10.1016/0021-9797(74)90381-6
118. Aggarwal P., Misra K., Kapoor S., Bhalla A., Bansal R. Effect of surface oxygen complexes of activated carbon on the adsorption of 2,4,6- Trinitrophenol. // Defence Science Journal. Vol. 48. p. 219-222. <https://doi.org/10.14429/dsj.48.3902>
119. Shangyu G., Ikuo A., Seiki T., Yoshinobu M. Adsorption behaviour of phenol and benzenesulphonic acid on modified activated carbon in aqueous solution. // Linchan Huaxue Ya Gongye, 1994, 14(3), 29-34.
120. Hifakazu O., Kishida M., Yokokawa C. Adsorption of benzoic acid and phenol from aqueous solution. by activated carbons-effect of surface acidity. // Carbon. 1981. Vol. 19. p. 243-248.

121. Preeti A., Kshipra M., Bhalla S., Bansal R. C. Adsorption of styphnic acid on activated carbon // *Ind. I. Chem Tech.* 1997. Vol. 4. 42-44.
122. Wang G., Wang B., Park J., Yang J., Shen X., Yao J. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method // *Carbon.* 2009. Vol. 47. p. 68-72. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.002
123. Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.-J. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. // *Carbon.* 2013. Vol. 53. p. 38-49. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.013
124. Titelman G. I., Gelman V., Bron S., Khalfin R. L., Cohen Y., Bianco-Peled H. Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide // *Carbon.* 2005. Vol. 43. p. 641-649. doi:10.1016/j.carbon.2004.10.035
125. Boehm H. P. Chemical identification of surface groups // *Advances in Catalysis.* 1966. p. 179-274. doi:10.1016/s0360-0564(08)60354-5
126. Страшко Б. К. Получение окисленного угля и исследование его ионообменных свойств / Б. К. Страшко, И. А. Кузин // *Синтез и свойства ионообменных материалов: учеб пособие / М.: Наука.* 1968. с. 303-309
127. Johari P., Shenoy V. B. Modulating optical properties of graphene oxide: role of prominent functional groups // *ACS Nano.* 2011. Vol. 5. p. 7640-7647. doi:10.1021/nn202732t
128. Li Z., Young, R. J., Wang, R., Yang, F., Hao, L., Jiao, W., & Liu, W. The role of functional groups on graphene oxide in epoxy nanocomposites // *Polymer.* 2013. Vol. 54. p. 5821-5829. doi:10.1016/j.polymer.2013.08.026
129. Gupta B., Kumar N., Panda K., Kanan V., Joshi S., Visoly-Fisher I. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication // *Scientific Reports.* 2017. Vol. 7. doi:10.1038/srep45030
130. Choi Y. R., Yoon Y.-G., Choi K. S., Kang J. H., Shim Y.-S., Kim Y. H., Jang H. W. Role of oxygen functional groups in graphene oxide for reversible room-temperature NO₂ sensing // *Carbon.* 2015. Vol. 91. p. 178-187. doi:10.1016/j.carbon.2015.04.082

131. Zhang C., Dabbs D. M., Liu L.-M., Aksay I. A., Car R., & Selloni A. Combined effects of functional groups, lattice defects, and edges in the infrared spectra of graphene oxide // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. p. 18167-18176. doi:10.1021/acs.jpcc.5b02727
132. Gao Y., Tang P., Zhou H., Zhang W., Yang H., Yan N., Ma D. Graphene oxide catalyzed c-h bond activation: the importance of oxygen functional groups for biaryl construction // *Angewandte Chemie International Edition*. 2015. Vol. 55. p. 3124-3128 doi:10.1002/anie.201510081
133. Ramesh P., Bhagyalakshmi S., Sampath S. Preparation and physicochemical and electrochemical characterization of exfoliated graphite oxide // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 274. P. 95-102. doi:10.1016/j.jcis.2003.11.030
134. Posudievsky O. Y., Kozarenko O. A., Khazieieva O. A., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D. Ultrasound-free preparation of graphene oxide from mechanochemically oxidized graphite // *Journal of Materials Chemistry A*. 2013. Vol. 1. p. 6658. doi:10.1039/c3ta10542c
135. Gao H., Xue C., Hu G., Zhu K. Production of graphene quantum dots by ultrasound-assisted exfoliation in supercritical CO₂ /H₂O medium // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017. Vol. 37. p. 120-127. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.01.001
136. Kim M. C., Hwang G. S., Ruoff R. S. Epoxide reduction with hydrazine on graphene: a first principles study // *J Chem Phys*. 2009. Vol. 131
137. Gao X, Jang J, Nagase S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design // *J Phys Chem C*. 2009. Vol. 114. p. 832-842.
138. Jeong H-K, Lee Y. P., Jin M. H., Kim E. S., Bae J. J., Lee Y. H. Thermal stability of graphite oxide // *Chem Phys Lett*. 2009. Vol. 470. P. 255-258.
139. Yang D., Velamakanni A., Bozoklu G., Park S., Stoller M., Piner R. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy // *Carbon*. 2009. Vol. 47. p.145-152.

140. Mattevi C., Eda G., Agnoli S., Miller S., Mkhoyan K., Celik O. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films // *Adv Funct Mater.* 2009. Vol. 19. p. 2577-2583.
141. Schniepp H. C., Li J-L, McAllister M. J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D. H. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide // *J Phys Chem B.* 2006. Vol. 110. P. 8535-8539.
142. Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors // *ACS Nano.* 2008. Vol. 2. p. 463-470.
143. Wang X., Zhi L., Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. p. 323-327.
144. Boukhvalov D. W., Katsnelson M. I. Modeling of graphite oxide // *J Am Chem Soc.* 2008. Vol. 130. p.10697-10701
145. Bagri A., Mattevi C., Acik M., Chabal Y. J., Chhowalla M., Shenoy C. B. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide // *Nat Chem.* 2011. Vol. 2. p. 581-587.
146. Wu Z-S, Ren W., Gao L., Liu B., Jiang C., Cheng H-M. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers // *Carbon.* 2009. Vol. 47. p. 493-499.
147. McAllister M. J., Li J-L, Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite // *Chem Mater.* 2007. Vol. 19. p. 4396-4404.
148. Wu Z-S, Ren W., Gao L., Zhao J., Chen Z., Liu B. Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation // *ACS Nano.* 2009. Vol. 3. p. 411.
149. Kudin K. N., Ozbas B., Schniepp H. C., Prudhomme R. K., Aksay I. A., Car R.. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets // *Nano Lett.* 2007. Vol. 8. p. 36-41.

150. Zhao J., Pei S., Ren W., Gao L., Cheng H-M. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films // ACS Nano 2010. Vol. 4. p. 5245-5252.
151. Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R. M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors // ACS Nano. 2008. Vol. 2. p. 463-470.
152. Pan D., Zhang J., Li Z., Wu M. Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots // Adv Mater. 2010. Vol. 22. p. 734-738.
153. Li X., Rui M., Song J., Shen Z., Zeng H. Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices: A Review. // Advanced Functional Materials. 2015. Vol. p. 4929-4947.
154. Li X., Wang H., Robinson J. T., Sanchez H., Diankov G., Dai H. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide // J Am Chem Soc. 2009. Vol. 131. p.15939-15944.
155. Lopez V., Sundaram R. S., Gomez-Navarro C., Olea D., Burghard M., Gomez-Herrero J. Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers // Adv Mater. 2009. Vol. 21. p. 4683-4686.
156. Su Q., Pang S., Alijani V., Li C., Feng X., Mullen K. Composites of graphene with large aromatic molecules // Adv Mater. 2009. Vol. 21. p.3191-3195.
157. Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R. S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors // Carbon. 2010. Vol. 48. p. 2118-2122.
158. Hassan H. M., Abdelsayed V., Khder A. E., AbouZeid K. M., Turner J., El-Shall M. S. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media // J Mater Chem. 2009. Vol. 19. p. 3832-3837.
159. Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite // J Am Chem Soc. 2009. Vol. 131. p.11027-11032.

160. Zhang Y., Guo L., Wei S., He Y., Xia H., Chen Q. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction // *Nanotoday* 2010. Vol. 5. p. 15-20.
161. Hassan H. M., Abdelsayed V., Khder A. E., AbouZeid K. M., Turner J., El-Shall M. S., El-Azhary A. A. Microwave synthesis of graphene sheets supporting metal nanocrystals in aqueous and organic media // *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 19. p. 3832. doi:10.1039/b906253j .
162. Singh R. K., Kumar R., Singh D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. p. 64993-65011. doi:10.1039/c6ra07626b
163. Williams G., Sege B., Kamat P. V. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide // *ACS Nano*. 2008. Vol. 2. p. 1487-1491. doi:10.1021/nn800251f
164. Williams G., & Kamat P. V. Graphene-semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide // *Langmuir*. Vol. 25. p. 13869-13873. doi:10.1021/la900905h .
165. Li H., Pang S., Feng X., Mullen K., Bubeck C. Polyoxometalate assisted photoreduction of graphene oxide and its nanocomposite formation // *Chemical Communications*. 2010. Vol. 46. p. 6243. doi:10.1039/c0cc01098g .
166. Cote L. J., Cruz-Silva R., Huang J. Flash Reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131. p. 11027-11032. doi:10.1021/ja902348k .
167. Abdelsayed V., Moussa S., Hassan H. M., Aluri H. S., Collinson M. M., El-Shall M. S. Photothermal deoxygenation of graphite oxide with laser excitation in solution and graphene-aided increase in water temperature // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2010. Vol. 1. p. 2804-2809. doi:10.1021/jz1011143
168. Huang L., Liu Y., Ji L.-C., Xie Y.-Q., Wang T., Shi W.-Z. Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide // *Carbon*. 2011. Vol. 49. p. 2431-2436. doi:10.1016/j.carbon.2011.01.067.

169. Rao C. N., Subrahmanyam K. S., Ramakrishna Matte H. S., Abdulhakeem B., Govindaraj A., Das B., Late D. J. A study of the synthetic methods and properties of graphenes // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010. Vol. 11. p. 054502. doi:10.1088/1468-6996/11/5/054502 .
170. Zhang Y., Guo L., Wei S., He Y., Xia H., Chen Q., Xiao F.-S. Direct imprinting of microcircuits on graphene oxides film by femtosecond laser reduction // *Nano Today*. 2010. Vol. 5. p. 15-20. doi:10.1016/j.nantod.2009.12.009.
171. Li S.-J., Deng D.-H., Shi Q., Liu S.-R. Electrochemical synthesis of a graphene sheet and gold nanoparticle-based nanocomposite, and its application to amperometric sensing of dopamine // *Microchimica Acta*. 2012. Vol. 177. p. 325-331. doi:10.1007/s00604-012-0782-9
172. Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S., Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films // *Chemistry: A European Journal*. 2009. Vol. 15. p. 6116.
173. Ramesha G. K., Sampath S. Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ Raman spectroelectrochemical study // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113. p. 7985.
174. Wang Z., Zhou X., Zhang J., Boey F., Zhang H. Direct electrochemical reduction of single-layer graphene oxide and subsequent functionalization with glucose oxidase // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. Vol. 113. p. 14071.
175. Shao Y., Wang J., Engelhard M., Wang C., Lin Y. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. Vol. 20. p. 743.
176. Toh H. S., Ambrosi A., Chua C. K., Pumera M. Graphene oxides exhibit limited cathodic potential window due to their inherent electroactivity // *Journal of Physical Chemistry C*. 2011. Vol. 115. p. 17647.
177. Hilder M., Winther-Jensen B., Li D., Forsyth M., MacFarlane D. R., Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13. p. 9187.

178. Dilimon V. S., Sampath S. Electrochemical preparation of few layer-graphene nanosheets via reduction of oriented exfoliated graphene oxide thin films in acetamide-urea-ammonium nitrate melt under ambient conditions // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. p. 2323.

179. Fu C., Kuang Y., Huang Z., Wang X., Du N., Chen J., Zhou H. Electrochemical coreduction synthesis of graphene/Au nanocomposites in ionic liquid and their electrochemical activity // *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 499. p. 250.

180. Harima Y., Setodoi S., Imae I., Komaguchi K., Ooyama Y., Ohshita J., Mizota H., Yano J. Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents // *Electrochimica Acta*. Vol. 56. 2011. p. 5363.

181. Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., Ren W., Wang F., Dong S. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry - A European Journal*. 2009. Vol. 15. p. 6116-6120. doi:10.1002/chem.200900596.

182. Kauppilaa J., Kunnasa P., Damlina P., Viinikanojaa A., Kvarnstroma C. Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 89. p. 84-89

183. Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H-M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids // *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 4466-4474.

184. Stankovich S., Dikin D. A., Piner R. D., Kohlhaas K. A., Kleinhammes A., Jia, Y., Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*. 2007. Vol. 45. P. 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034

185. Mueller R. K., Felix D., Schreiber J., Eschenmoser A. Stereochemistry of the thermal fragmentation of substituted n-aminoaziridine hydrazones // *Helv Chim Acta* // 1970. Vol. 53. p. 1479-1484.

186. Lahti P. M. Aziridinamine chemistry I. Thermal decomposition of cis and trans-2,3-diphenylaziridinamine // *Tetrahedron Lett*. 1983. Vol. 24. p. 2339-2342.

187. Kim M. C., Hwang G. S., Ruoff R. S. Epoxide reduction with hydrazine on graphene: a first principles study // *J Chem Phys.* 2009. Vol. 131. p. 064704
188. Gao X., Jang J., Nagase S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design // *J Phys Chem C.* 2009. Vol. 114. p. 832-842.
189. Edwards P. P., Porch A., Jones M. O., Morgan D. V., Perks R. M. Basic materials physics of transparent conducting oxides // *Dalton Trans.* 2004. Vol. 19. p. 2995-3002.
190. Moon K., Lee J., Ruoff R. S., Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization // *Nat Comm.* 2010. Vol. 1. p. 73-78.
191. Coxon J. M., Townsend M. A. Computational study on the ring-opening reaction of protonated oxirane and methylpropene // *Tetrahedron.* 2007. Vol. 63. p. 5665-5668.
192. Ren P.-G., Yan D.-X., Ji X., Chen T., Li Z.-M. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 22. p. 055705. doi:10.1088/0957-4484/22/5/055705 .
193. Kim M. C., Hwang G. S., Ruoff R. S. Epoxide reduction with hydrazine on graphene: A first principles study // *The Journal of Chemical Physics.* 2010. Vol. 131. p. 064704. doi:10.1063/1.3197007.
194. Zhou X., Zhang J., Wu H., Yang H., Zhang J., Guo S. Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene // *The Journal of Physical Chemistry C.* 2010. Vol. 115. p. 11957-11961. doi:10.1021/jp202575j.
195. Park S., Hu Y., Hwang J. O., Lee E.-S., Casabianca L. B., Cai W., Ruoff R. S. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping // *Nature Communications.* 2012. Vol. 3. doi:10.1038/ncomms1643
196. Brauer G. *Handbook of Preparative inorganic Chemistry*, 2nd edn., Academic Press, New York. 1963. p. 334.
197. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of water soluble graphene // *Nano letters.* 2008. Vol. 8. p. 1679-1682. doi:10.1021/nl080604h

198. Shin H. J., Kim K. K., Benayad A., Yoon S. M., Park H. K., Jung I. S., Jin M. H., Jeong H. K., Kim J. M., Choi J. Y. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. p. 1987-1992.
199. Ambrosi A., Chua C. K., Bonanni A., Pumera M. Lithium aluminum hydride as reducing agent for chemically reduced graphene oxides // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24. p. 2292-2298. doi:10.1021/cm300382b
200. Moon I. K., Lee J., Ruoff R. S., Lee H. Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nat Commun.* 2010. Vol. 1. p. 73
201. Cui P., Lee J., Hwang E., Lee H. One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures // *Chemical Communications.* 2011. Vol. 47. p. 12370. doi:10.1039/c1cc15569e
202. Chen Y., Zhang X., Zhang D., Yu P., Ma Y. High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes. *Carbon.* 2011. Vol. 49. no. 2. p. 573-580.
203. Chua C. K., Ambrosi A., Pumera M. Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: Thiourea dioxide // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. p. 11054-11061
204. Wang Y., Sun L., Fugetsu B. Thiourea dioxide as a green reductant for the mass production of solution-based graphene // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 2012. Vol. 85. p. 1339-1344. doi:10.1246/bcsj.20120174
205. Ma Q., Song J., Jin C., Li Z., Liu J., Meng S., Guo Y. A rapid and easy approach for the reduction of graphene oxide by formamidinesulfinic acid // *Carbon.* 2012. Vol. 54. p. 36-41. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.067
206. Chua C. K., Pumera M. Selective removal of hydroxyl groups from graphene oxide // *Chemistry - A European Journal.* 2011. Vol. 19. p. 2005-2011. doi:10.1002/chem.201204002
207. Dimiev A. M., Alemany L. B., Tour J. M. Graphene oxide origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model // *ACS Nano.* 2012. Vol. 7. p. 576-588. doi:10.1021/nm3047378

208. Smith M. B., March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. John Wiley & Sons. New Jersey. 2007. 6th edn.

209. Liu H., Zhang, L. Guo Y., Cheng C., Yang L., Jiang L., Zhu D. Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson's reagent and its electrical applications // *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. Vol. 1. P. 3104. doi:10.1039/c3tc00067b

210. Chen W., Yan L., Bangal, P. R. (2010). Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. P. 19885–19890. doi:10.1021/jp107131v

211. Amarnath C. A., Hong C. E., Kim N. H., Ku B.-C., Kuila T., Lee J. H. Efficient synthesis of graphene sheets using pyrrole as a reducing agent // *Carbon*. 2011. Vol. 49. p. 3497-3502. doi:10.1016/j.carbon.2011.04.048

212. Liu S., Tian J., Wang L., Sun X. A method for the production of reduced graphene oxide using benzylamine as a reducing and stabilizing agent and its subsequent decoration with Ag nanoparticles for enzymeless hydrogen peroxide detection // *Carbon*. 2011. Vol. 49. p. 3158–3164. doi:10.1016/j.carbon.2011.03.036

213. Chen Y., Zhang X., Yu P., Ma Y. Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers // *Chemical Communications*. 2009. Vol. 30. p. 4527. doi:10.1039/b907723e

214. Che J., Shen L., Xiao Y. A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. Vol. 20. p. 1722. doi:10.1039/b922667b

215. Su P., Guo H.-L., Tian L., Ning S.-K. An efficient method of producing stable graphene suspensions with less toxicity using dimethyl ketoxime // *Carbon*. 2012. Vol. 50. p. 5351-5358. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.001

216. Shen X., Jiang L., Ji Z., Wu J., Zhou H., Zhu G. Stable aqueous dispersions of graphene prepared with hexamethylenetetramine as a reductant // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 354. p. 493-497. doi:10.1016/j.jcis.2010.11.037

217. Che J., Shen L., Xiao, Y. A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion. // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. Vol. 20. doi:10.1039/b922667b7s
218. Wu T., Wang X., Qiu H., Gao J., Wang W., Liu Y. Graphene oxide reduced and modified by soft nanoparticles and its catalysis of the Knoevenagel condensation // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. p. 4772. doi:10.1039/c2jm15311d
219. Dreyer D. R., Murali S., Zhu Y., Ruoff R. S., Bielawski C. W. Reduction of graphite oxide using alcohols // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. p. 3443-3447. doi:10.1039/c0jm02704a
220. Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. Vol. 112. p. 8192-8195. doi:10.1021/jp710931h
221. Zhang S., Shao Y., Liao H., Engelhard M. H., Yin G., Lin Y. Polyelectrolyte-Induced Reduction of Exfoliated Graphite Oxide: A Facile Route to Synthesis of Soluble Graphene Nanosheets // *ACS Nano*. Vol. 5. P. 1785-1791. doi:10.1021/nn102467s
222. Zhang J., Yang H., Shen G., Cheng P., Zhang J., Guo S. Reduction of graphene oxide vial-ascorbic acid // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. p. 1112-1114. doi:10.1039/b917705a
223. Fernandez-Merino M. J., Guardia L., Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A., Tascon J. M. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. Vol. 114. p. 6426-6432. doi:10.1021/jp100603h
224. Gao J., Liu F., Liu Y., Ma N., Wang Z., Zhang X. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin c and amino acid // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22. p. 2213-2218. doi:10.1021/cm902635j
225. Kim Y.-K., Kim M.-H., Min D.-H. Biocompatible reduced graphene oxide prepared by using dextran as a multifunctional reducing agent // *Chemical Communications*. 2011. Vol. 47. p. 3195. doi:10.1039/c0cc05005a

226. Li J., Xiao G., Chen C., Li R., Yan D. Superior dispersions of reduced graphene oxide synthesized by using gallic acid as a reductant and stabilizer // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. p. 1481-1487. doi:10.1039/c2ta00638c
227. Chen W., Yan L., Bangal P. R. Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds // *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 114. p. 19885-19890. doi:10.1021/jp107131v
228. Liu Y., Li Y., Yang Y., Wen Y., Wang M. Reduction of graphene oxide by thiourea. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol. 11. p. 10082-10086. doi:10.1166/jnn.2011.4985
229. Some S., Kim Y., Yoon Y., Yoo H., Lee S., Park Y., Lee H. High-quality reduced graphene oxide by a dual-function chemical reduction and healing process. *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3. doi:10.1038/srep01929
230. Fan Z., Wang K., Wei T., Yan J., Song L., Shao B. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder // *Carbon*. 2010. Vol. 48. p. 1686-1689. doi:10.1016/j.carbon.2009.12.063
231. Fan Z.-J., Kai W., Yan J., Wei T., Zhi L.-J., Feng J., Wei F. Facile synthesis of graphene nanosheets via Fe reduction of exfoliated graphite oxide // *ACS Nano*. 2010. Vol. 5. p. 191-198. doi:10.1021/nn102339t
232. Mei X., Ouyang J. Ultrasonication-assisted ultrafast reduction of graphene oxide by zinc powder at room temperature // *Carbon*. 2011. Vol. 49. p. 5389-5397. doi:10.1016/j.carbon.2011.08.019
233. Liu P., Huang Y., Wang L. A facile synthesis of reduced graphene oxide with Zn powder under acidic condition // *Materials Letters*. 2013. Vol. 91. p. 125-128. doi:10.1016/j.matlet.2012.09.085
234. Dey R. S., Hajra S., Sahu R. K., Raj C. R., Panigrahi M. K. A rapid room temperature chemical route for the synthesis of graphene: metal-mediated reduction of graphene oxide // *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48. p. 1787. doi:10.1039/c2cc16031e
235. Pham V. H., Pham H. D., Dang T. T., Hur S. H., Kim E. J., Kong B. S., Chung J. S. Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent

hydrogen // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. p. 10530. doi:10.1039/c2jm30562c

236. Liu Y., Li Y., Zhong M., Yang Y., Yuefang Wen, Wang M. A green and ultrafast approach to the synthesis of scalable graphene nanosheets with Zn powder for electrochemical energy storage // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21. p. 15449. doi:10.1039/c1jm12599k

237. Feng H., Cheng R., Zhao X., Duan X., Li J. A low-temperature method to produce highly reduced graphene oxide // *Nature Communications*. 2013. Vol. 4. doi:10.1038/ncomms2555

238. Chen D., Li L., Guo L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid // *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22. doi:10.1088/0957-4484/22/32/325601

239. Bose S., Kuila T., Mishra A. K., Kim N. H., Lee J. H. Dual role of glycine as a chemical functionalizer and a reducing agent in the preparation of graphene: an environmentally friendly method // *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. doi:10.1039/c2jm00011c

240. Ma J., Wang X., Liu Y., Wu T., Liu Y., Guo Y., Gao J. Reduction of graphene oxide with l-lysine to prepare reduced graphene oxide stabilized with polysaccharide polyelectrolyte // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. p. 2192-2201. doi:10.1039/c2ta00340f

241. Pham T. A., Kim J. S., Kim J. S., Jeong Y. T. One-step reduction of graphene oxide with l-glutathione // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 384. p. 543-548. doi:10.1016/j.colsurfa.2011.05.019

242. Wang Y., Shi Z., Yin J. Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2011. Vol. 3. p. 1127-1133. doi:10.1021/am1012613

243. Thakur S., Karak N. Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts // *Carbon*. 2012. Vol. 50. p. 5331-5339. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.023

244. Haghghi B., Tabrizi M. A. Green-synthesis of reduced graphene oxide nanosheets using rose water and a survey on their characteristics and applications // RSC Advances. Vol. 3. p. 13365. doi:10.1039/c3ra40856f
245. Salas E. C., Sun Z., Luttge A., Tour J. M. Reduction of graphene oxide via bacterial respiration // ACS Nano. 2010. Vol. 4. p. 4852-4856. doi:10.1021/nn101081t
246. Wang G., Qian F., Saltikov C. W., Jiao Y., Li Y. Microbial reduction of graphene oxide by *Shewanella* // Nano Research. 2011. Vol. 4. p. 563-570. doi:10.1007/s12274-011-0112-2
247. Akhavan O., Ghaderi E. Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner // Carbon. 2012. Vol. 50. p. 1853-1860. doi:10.1016/j.carbon.2011.12.035
248. Cavallini A., Karthik R., Negri F. The effect of magnetite, graphene oxide and silicone oxide nanoparticles on dielectric withstand characteristics of mineral oil // IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation. 2015. Vol. 22. № 5. P. 2592-2600 DOI: 10.1109/TDEI.2015.005016
249. Kim J., Jeong S. M., Jeong J. Transparent thin-film transistor and diode circuit using graphene and amorphous indium-gallium-zinc-oxide active layer // Electronics Letters. 2015. Vol. 51. № 24. P. 2047-2049. DOI: 10.1049/el.2015.3086
250. Zhao R. Electro-conductive nanocrystalline cellulose film filled with TiO₂-reduced- graphene oxide nanocomposite // Paper & Biomaterials. 2018. Vol. 3. № 4. P. 26-34
251. Liu S.-Y. Highly Sensitive and optically transparent resistive pressure sensors based on a graphene/polyaniline-embedded PVB film // IEEE Transactions on Electron Devices. 2018. Vol. 65. № 5. P. 1939-1945 DOI: 10.1109/TED.2018.2814204
252. Антонова И. В., Котин И. А., Попов В. И., Васильева Ф. Д., Капитонов А. Н., Смагулова С. А. Пленки оксида графена, напечатанные на твердых и гибких подложках, для широкого спектра приложений // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. № 8. С. 1086-1094.

253. Джанабекова Р. Х., Селиверстова Е. В., Жумабеков А. Ж., Ибраев Н. Х. Получение и исследование ленгмюровских пленок восстановленного оксида графена Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 284-289.

254. Данилов Е. А., Самойлов В. М., Дмитриева В. С., Николаева А. В., Пономарева Д. В., Тимощук Е. И. Получение прозрачных проводящих пленок на основе графеновых частиц прямой эксфолиации методом Ленгмюра-Блоджетт Перспективные материалы. 2018. № 1. С. 17-28.

255. Moghadam M. Graphene oxide-induced polymerization and crystallization to produce highly conductive polyaniline/graphene oxide composite // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2014. Vol. 52. P. 1545-1554. DOI: 10.1002/pola.27147

256. Liu Y. Characterization and properties of transparent cellulose nanowhiskers-based graphene nanoplatelets/multi-walled carbon nanotubes films // Composites: Part A, Applied Science & Manufacturing. 2016. Vol. 86. P. 77-86. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.04.002

257. Lee S.-M. Layer-by-layer assembled graphene oxide/polydiallyldimethylammonium chloride composites for hydrogen gas barrier application // Advanced Composite Materials. 2018. Vol. 27. № 5. P. 457-466. DOI: 10.1080/09243046.2018.1510591

258. Efendieva L. M. Aerobic oxidation of a naphthene-paraffin concentrate in the presence of reduced graphene oxide // Petroleum Chemistry. 2018. Vol. 58. № 7. P. 542-547. DOI 10.1134/S0965544118070022

259. Zhao C. Uranium (VI) adsorption from aqueous solutions by microorganism-graphene oxide composites via an immobilization approach // Journal of Cleaner Production. 2019. Vol. 236. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117624

260. Arvidsson R. Prospective life cycle assessment of graphene production by ultrasonication and chemical reduction // Environmental Science & Technology. 2014. Vol. 48. № 8. P. 4529-4536 DOI: 10.1021/es405338k

261. Clausi M., Santonicola M. G., Laurenzi S. Fabrication of carbon-based nanocomposite films by spin-coating process: An experimental and modeling study of

the film thickness // *Composites: Part A, Applied Science & Manufacturing*. 2016. Vol. 88. P. 86-97. DOI: 10.1016/j.compositesa.2016.05.026

262. Zhao L. Fabrication of ultrahigh hydrogen barrier polyethyleneimine/graphene oxide films by LBL assembly fine-tuned with electric field application // *Composites: Part A, Applied Science & Manufacturing*. 2015. Vol. 78. P. 60-69. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.07.020

263. Kim T.-G. Efficient heat spreader using supersonically sprayed graphene and silver nanowire // *Applied Thermal Engineering*. 2020. Vol. 165. DOI: 10.1016/j.aplthermaleng.2019.114572

264. Haque A. Temperature dependent electrical transport properties of high carrier mobility reduced graphene oxide // *Thin Film Devices. IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*. 2018. Vol. 31. № 4. P. 535-544. DOI: 10.1109/TSM.2018.2873202

265. Zhang X. Graphene-based thermionic-thermoradiative solar cells: Concept, efficiency limit, and optimum design // *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 242. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.118444

266. Chou J.-C. Photovoltaic analysis of platinum counter electrode modified by graphene oxide and magnetic beads for dye-sensitized solar cell // *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*. 2017. Vol. 30. № 3. P. 270-275. DOI: 10.1109/TSM.2017.2725385

267. Long Y. Investigation into the optical characteristics of the top-illuminated organic solar cells with graphene electrode // *Journal of Modern Optics*. 2014. Vol. 61. № 11. P. 943-953 DOI: 10.1080/09500340.2014.911379

268. Chou J.-C. Fabrication and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells based on graphene–TiO₂ composite photoelectrode with ZnO nanowires // *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*. 2017. Vol. 30. № 4. P. 531-538 DOI: 10.1109/TSM.2017.2747121

269. Choi H. Electrophoretic graphene for transparent counter electrodes in dye-sensitized solar cells // *Electronics Letters*. 2011. Vol. 47. № 4. P. 281-283 DOI: 10.1049/el.2010.2897

270. Alamri A. M. Fully Inkjet-Printed Photodetector Using a Graphene/Perovskite/Graphene Heterostructure // IEEE Transactions on Electron Devices. 2019. Vol. 66. № 6. P. 2657-2661 DOI: 10.1109/TED.2019.2911715

271. Arvidsson R. Energy and resource use assessment of graphene as a substitute for indium tin oxide in transparent electrodes // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 132. P. 289-297 DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.04.076

272. Acoby M. Preparing high-quality graphene // Chemical & Engineering News. 2009. Vol. 87. № 4. P. 10. DOI: 10.1021/cen-v087n004.p010

273. Соколов П. М., Звайгзне М. А., Кривенков В. А., Литвин А. П., Баранов А. В., Федоров А. В., Самохвалов П. С., Набиев И. Р. Гибридные наноструктуры графен-квантовые точки с контролируемыми оптическими и фотоэлектрическими свойствами для применения в составе солнечных батарей // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 4. С. 370-386.

274. Резник И. А., Громова Ю. А., Златов А. С., Баранов М. А., Орлова А. О., Мошкалев С. А., Маслов В. Г., Баранов А. В., Федоров А. В. Гибридные структуры на основе квантовых точек и графеновых нанолент // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 1. С. 126-132.

275. Елецкий А. В., Зицерман В. Ю., Кобзев Г. А. Графен в солнечной энергетике // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 3-4. С. 16-25.

276. Santosh K. Graphene research and their outputs: status and prospect // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. 2020 DOI: 10.1016/j.jsamd.2020.01.006, (2020).

277. Ouyang J. Applications of carbon nanotubes and graphene for third-generation solar cells and fuel cells // Nano Materials Science. 2019. Vol. 1. № 2. P. 77-90. DOI: 10.1016/j.nanoms.2019.03.004

278. Liu G., Dai S., Zhu B., Li P., Wu Z., Gu Y. Third-order nonlinear optical properties of MoSe₂/graphene composite materials // Optics & Laser Technology. 2019. Vol. 120. DOI: 10.1016/j.optlastec.2019.105746

279. Su W., Wang X., Geng Z., Liu Y. A simple graphene nanoribbon structure-based terahertz all-optical logic gates with fano resonance // *Optical Materials*. 2019. Vol. 97. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109401
280. Biswas S., Fukushima H., Drzal L. T. Mechanical and electrical property enhancement in exfoliated graphene nanoplatelet/liquid crystalline polymer nanocomposites // *Composites: Part A, Applied Science & Manufacturing*. 2011. Vol. 42. № 4. P. 371-375 DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.12.006
281. Ordonez R. C. Conformal liquid-metal electrodes for flexible graphene device interconnects // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2016. Vol. 63. № 10. P. 4018-4023 DOI: 10.1109/TED.2016.2599879
282. Ji L. Noncovalent functionalization of graphene with pyrene-terminated liquid crystalline polymer // *Composites: Part A, Applied Science & Manufacturing*. 2015. Vol. 72. P. 32-39 DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.01.009
283. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В., Голованов А. В. Жидкие кристаллы соединений углерода // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. 2017. Т. 17. № 3. С. 5-28.
284. Yi D., Wei X.-C., Xu Y.-L. Tunable microwave absorber based on patterned graphene // *IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques*. 2017. Vol. 65. № 8. P. 2819-2826 DOI: 10.1109/TMTT.2017.2678501
285. Abedin J., Gamot T., Martin S., Ali M. Graphene oxide liquid crystal domains: quantification and role in tailoring viscoelastic behavior // *ACS Nano*. 2019. Vol. 13. № 8. P. 8957-8969 DOI: 10.1021/acsnano.9b02830
286. Lee K., Kim J., Narayan U., Lim J. Liquid crystal size selection of large size graphene oxide for size dependent n-doping & oxygen reduction catalysis *ACS Nano*. 2014. Vol. 8. № 9. P. 9073-9080 DOI: 10.1021/nn5024544
287. Li C. Tunable unidirectional light transmission in a graphene–metal hybrid metamaterial // *Journal of Modern Optics*. 2019. Vol. 66. № 10. P. 1157-1162 DOI: 10.1080/09500340.2019.1609611
288. Chang C.-T. Light-Emitting illumination and field emission device of potassium hydroxide-doped electrochemically reduced graphene oxide // *IEEE*

Transactions on Electron Devices. 2017. Vol. 64. № 5. P. 2251-2256 DOI: 10.1109/TED.2017.2678020

289. Bao Y.-C. Experimental study on led heat dissipation based on enhanced corona wind by graphene decoration // IEEE Transactions on Plasma Science. 2019. Vol. 47. № 8. P. 4121-4126 DOI: 10.1109/TPS.2019.2924287

290. Matyba P., Yamaguchi H., Eda G., Chhowalla M, Edman L, Robinson N. Graphene and mobile ions: the key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices // ACS Nano. 2010. Vol. 4. № 2. P. 637-642. DOI: 10.1021/nn9018569

291. Soldano C., Stefani A., Biondo V. ITO-free organic light-emitting transistors with graphene gate electrode // ACS Photonics. 2014. Vol. 1. № 10. P. 1082-1088 DOI: 10.1021/ph500289s

292. Kim H, Kim D., Yin M., Han J., Kwon S. Cho E. Characteristics of graphene embedded indium tin oxide (ITO-graphene-ITO) transparent conductive films // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2018. Vol. 676. P. 95-104. DOI: 10.1080/15421406.2019.1596208

293. Wu J., Agrawal M., Becerril H., Bao Z Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes // ACS Nano. 2010. Vol. 4. P. 43-48. DOI: 10.1021/nn900728d

294. Yao L., Fang X., Gu W., Zhai W., Wan Y. Fully transparent quantum dot light-emitting diode with a laminated top graphene anode // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. Vol. 9. P. 24005-24010. DOI: 10.1021/acsami.7b02026

295. Novikov S. Sensitivity optimization of epitaxial graphene-based gas sensors // IEEE Transactions on Instrumentation & Measurement. 2013. Vol. 62. № 6. P. 1859-1864 DOI: 10.1109/TIM.2013.2253913

296. Kumar R. Simple and fast aproach for synthesis of reduced graphene oxide–MoS₂ hybrids for room temperature gas detection // IEEE Transactions on Electron Devices. 2018. Vol. 65. № 9. P. 3943-3949 DOI: 10.1109/TED.2018.2851955

297. Ghosal S.; Bhattacharyya P. Fabrication, characterization, and gas sensing performance of Pd, RGO, and MnO₂ nanoflowers-based ternary junction device // IEEE

Transactions on Electron Devices. 2019. Vol. 66. № 9. P. 3982-3987 DOI: 10.1109/TED.2019.2925862

298. Lebedev A. A., Lebedev S. P., Novikov S. N. Supersensitive graphene-based gas sensor // Tech. Phys. 2016. Vol. 61. P. 453-457 DOI: 10.1134/S1063784216030130

299. Singhal A. V., Charaya H., Lahiri I. noble metal decorated graphene-based gas sensors and their fabrication: a review // Critical Reviews in Solid State & Materials Science. 2017. Vol. 42. № 6. P. 499-526 DOI: 10.1080/10408436.2016.1244656

300. Manna B. Selective reduction of oxygen functional groups to improve the response characteristics of graphene oxide-based formaldehyde sensor device: a first principle study // IEEE Transactions on Electron Devices. 2018. Vol. 65. № 11. P. 5045-5052. DOI: 10.1109/TED.2018.2872179

301. Kim S. Inkjet-printed antennas, sensors and circuits on paper substrate. // IET Microwaves, Antennas & Propagation. 2013. Vol. 7. № 10. P. 858-868. DOI 10.1049/iet-map.2012.0685

302. Kim Y. Self-activated transparent all-graphene gas sensor with endurance to humidity and mechanical bending // ACS Nano. 2015. Vol. 9. P. 10453-10460. DOI: 10.1021/acsnano.5b04680

303. Choi J. Graphene-based gas sensors with high sensitivity and minimal sensor-to-sensor variation // ACS Applied Nano Materials Just Accepted Manuscript. 2020. DOI: 10.1021/acsanm.9b02378

304. Fei H., Wu G., Cheng W. Enhanced NO₂ sensing at room temperature with graphene via monodisperse polystyrene bead decoration // ACS Omega. 2019. Vol. 4. P. 3812-3819. DOI: 10.1021/acsomega.8b03540

305. Paul R., Badhulika S., Saucedo N., Mulchandani A. Graphene nanomesh as highly sensitive chemiresistor gas sensor // Analytical Chemistry. 2012. Vol. 84. P. 8171-8178. DOI: 10.1021/ac3012895

306. Ghanbari R., Safaiee R., Sheikhi M. Graphene decorated with silver nanoparticles as a low-temperature methane gas sensor // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. Vol. 11. P. 21795-21806. DOI: 10.1021/acsaami.9b00625

307. Tan M., Liu X., Li W., Li H. Enhancing sorption capacities for Co and Lead under weakly acidic conditions by l-Tryptophan-functionalized graphene oxide // *Journal of Chemical & Engineering*. 2015. Vol. 60. P. 1469-1475. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00015

308. Klimova K., Pumera M., Luxa J., Jankovsky O., Sedmidubsky D., Matejkova S, Sofer Z. Graphene Oxide Sorption Capacity toward Elements over the Whole Periodic Table: A Comparative Study // *The Journal of Physical Chemistry*. 2016. Vol. 120. № 42. P. 24203-24212. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b08088

309. Бураков А. Е., Бабкин А. В., Буракова И. В., Мележик А. В., Кузнецова Т. С., Нескоромная Е. А., Курносков Д. А., Мкртчян Э. С., Ткачев А. Г. Синтез нанокompозита полигидрохинон/графен и исследование его адсорбционной способности по отношению к ионам тяжелых металлов // *Перспективные материалы*. 2019. № 2. С. 23-35.

310. Yu P., Wang H., Bao R., Liu Z., Yang W, Xie B., Yang M. Self-assembled sponge-like chitosan/reduced graphene oxide/montmorillonite composite hydrogels without cross-linking of chitosan for effective Cr(VI) sorption // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 1557-1566. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02254

311. Nandi D., Basu T., Debnath S., Ghosh A. Mechanistic insight for the sorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution on magnetic Mn-doped Fe(III) oxide nanoparticle implanted graphene // *Journal of Chemical & Engineering*. 2013. Vol. 58. P. 2809-2818. DOI: 10.1021/je4005257

312. Zhang K., Li H., Xu X., Yu H. Facile and efficient synthesis of nitrogen-functionalized graphene oxide as a copper adsorbent and its application // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Vol. 55. P. 2328-2335. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04095

313. Huang D., Li B., Wu M., Kuga S., Huang Y. Graphene oxide-based Fe–Mg hydroxide nanocomposite as heavy metals adsorbent // *Journal of Chemical & Engineering*. 2018. Vol. 63. P. 2097-2105. DOI: 10.1021/acs.jced.8b00100

314. Pearce R. Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011. Vol. 155. P. 451-455.

315. Hwang T., Go G., Park S., Lee J., Song J., Kim S., Cho H., Choa Y. Pt/Graphene catalyst and tellurium nanowire-based thermochemical hydrogen (TCH) sensor operating at room temperature in wet air // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 47015-47024. DOI: 10.1021/acsami.9b12604

316. Hong J., Lee S., Seo J., Pyo S. A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 3554-3561. DOI: 10.1021/am5073645

317. Chen J. Improving biogas separation and methane storage with multilayer graphene nanostructure via layer spacing optimization and lithium doping: a molecular simulation investigation // *Environmental Science & Technology*. 2012. Vol. 46. № 18. P. 10341-10348. DOI 10.1021/es301774g

318. Stebunov Y. V., Aftenieva O. A., Arsenin A. V., Volkov V. S. Highly sensitive and selective sensor chips with graphene-oxide linking layer // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 21727-21734. DOI: 10.1021/acsami.5b04427

319. Li H., Lee C., Kim D., Lee J. Flexible room-temperature NH₃ sensor for ultrasensitive, selective, and humidity-independent gas detection // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. Vol. 10. P. 27858-27867. DOI: 10.1021/acsami.8b09169

320. Fei h., Wu g., Cheng W., Yan W., Xu H., Zhang H., Zhao Y., Lv Y., Chen Y., Zhang L., Coileain C. Enhanced NO₂ sensing at room temperature with graphene via monodisperse polystyrene bead decoration // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. P. 3812-3819. DOI: 10.1021/acsomega.8b03540

321. Srivastava R. Functionalized multilayered graphene platform for urea sensor // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6. P. 168-175. DOI: 10.1021/nn203210s

322. Chang Y, Hasan D., Dong B., Wei J All-dielectric surface-enhanced infrared absorption-based gas sensor using guided resonance // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. Vol. 10. P. 38272-38279. DOI: 10.1021/acsami.8b16623

323. Wu J., Wu Z., Han S., Yang B., Gui X., Tao K., Liu C. Extremely deformable, transparent, and high-performance gas sensor based on ionic conductive hydrogel // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11. P. 2364-2373. DOI: 10.1021/acsami.8b17437

324. Xia Y., Wang J., Xu J., Li X., Xie D., Xiang L., Komarneni S. Confined formation of ultrathin ZnO nanorods/reduced graphene oxide mesoporous nanocomposites for high-performance room-temperature NO₂ sensors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8. № 51. P. 35454-35463. DOI: 10.1021/acsami.6b12501

325. Sajjad S., Leghari S, Study A. Graphene oxide structural features for catalytic, antibacterial, gas sensing, and metals decontamination environmental applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9. №50. P. 43393-43414. DOI: 10.1021/acsami.7b08232

326. Liu Y, Punckt C., Pope M., Gelperin A., Aksay I. Electrochemical sensing of nitric oxide with functionalized graphene electrodes // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5. № 23. P.12624-12630. DOI: 10.1021/am403983g

327. Wang S., Lin Z., Wang W. Dielectrophoresis of graphene oxide nanostructures for hydrogen gas sensor at room temperature // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. Vol. 194. P. 296-302. DOI: 10.1016/j.snb.2013.12.009

328. Meireles L. M., Neto E. G. S., Ferrari G. A., Neves P. A. A., Graphene electromechanical water sensor: The wetristor // *Adv. Electron. Mater.* 2019. DOI: 10.1002/aelm.201901167

329. Комаров И. А., Антипова О. М., Стручков Н. С., Калинин А. Н., Щербин С. Н., Селезнев В. А. Связывание коротких ДНК-олигонуклеотидов с поверхностью восстановленного оксида графена для создания биологических сенсоров // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. 2019. Т. 11. № 3. С. 321-330.

330. Yadav R., Subhash A., Chemmenchery N., Kandasubramanian B. Graphene and graphene oxide for fuel cell technology // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. Vol. 57. № 29. P. 9333-9350. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02326

331. Groos U., Gerteisen D. Micro fuel cells // Fuel Cell Science and Engineering. 2014. P. 131-145. DOI: 10.1002/9783527650248.ch5
332. Zhang H. Enhancing the electricity generation and sludge reduction of sludge microbial fuel cell with graphene oxide and reduced graphene oxide // Journal of Cleaner Production. 2018. Vol. 186. P. 104-112. DOI 10.1016/j.jclepro.2018.02.159
333. Liu Y. Sustainable energy recovery in wastewater treatment by microbial fuel cells: stable power generation with nitrogen-doped graphene cathode. // Environmental Science & Technology. 2013. Vol. 47. № 23. P. 13889-13895 DOI 10.1021/es4032216
334. Chan M., Nan F., Prabhudev S., Stambula S., Bugnet M., Gauquelin N., Botton G. Quantitative STEM and EELS for the study of alloy nanoparticles, support materials, and graphene for fuel cell applications // Microscopy and Microanalysis. 2013. Vol. 19. P. 1464-1465 DOI:10.1017/S1431927613009318
335. Isseroff R., Chen A., Blackburn L., Lish J., Han L., Li H., Rafailovich M. Optimizing reduced graphene oxide with metallic nanoparticles for increasing the efficiency of proton exchange membrane fuel cells. MRS Proceedings. 2014. Vol. 1735. DOI:10.1557/opl.2014.936
336. Yang Y., Liu T., Wang H., Zhu X., Ye D., Liao Q. Reduced graphene oxide modified activated carbon for improving power generation of air-cathode microbial fuel cells // Journal of Materials Research. 2018. Vol. 33. P. 1279-1287. DOI: 10.1557/jmr.2017.283
337. Shinde D, Vlassiuk I, Talipov M., Smirnov S. Exclusively Proton Conductive Membranes Based on Reduced Graphene Oxide Polymer Composites // ACS Nano. 2019. Vol. 13. № 11. P. 13136-13143 DOI: 10.1021/acsnano.9b05979
338. Григорьев С. А., Пушкарев А. С., Калиниченко В. Н., Пушкарева И. В., Пресняков М. Ю., Фатеев В. Н. Электродокаталитические слои на основе восстановленного оксида графена для приготовления низкотемпературных топливных элементов // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. С. 698.
339. Isseroff R., Chen A., Blackburn L., Lish J., Han L., Li H., Rafailovich M. Optimizing reduced graphene oxide with metallic nanoparticles for increasing the

efficiency of proton exchange membrane fuel cells // MRS Proceedings. 2014. DOI:10.1557/opl.2014.936

340. Green A., Isseroff R., Lin S., Wang L., Rafailovich M. Synthesis and characterization of iron nanoparticles on partially reduced graphene oxide as a cost-effective catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells // MRS Communications. 2017. Vol. 7. №2. P. 166-172. DOI:10.1557/mrc.2017.14

341. Isseroff R., Blackburn L., Kang J., Li H., Gentleman M., Rafailovich, M. Incorporation of platinum and gold partially reduced graphene oxide into polymer electrolyte membrane fuel cells for increased output power and carbon monoxide tolerance. MRS Advances. 2016. Vol. 1. №20. P. 1477-1486. DOI:10.1557/adv.2016.235

342. Perriot R., Gu X., Oleynik I. Computational Nanomechanics of Graphene Membranes // MRS Proceedings. 2009. Vol. 1185. DOI: 10.1557/PROC-1185-II05-04

343. Walker M., Weatherup R., Hofmann S., Braeuninger P., Keyser U. Measuring the proton selectivity of graphene membranes // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107. DOI: 10.1063/1.4936335

344. Hirtz M., Oikonomou A., Varey S., Fuchs H., Vijayaraghavan A. Multiplexed biomimetic lipid membranes on graphene by dip-pen nanolithography // Microscopy and Microanalysis. 2014. Vol. 20. P. 2058-2059. DOI: 10.1017/S1431927614012021

345. Sloan J., Pacheco A., Wang Z., Horvath C., Barraza-Lopez S. Discrete gauge fields for graphene membranes under mechanical strain. MRS Proceedings. 2013. Vol. 1549. P. 31-34. DOI: 10.1557/opl.2013.1030

346. Sen F., Qi Y., Alpas A. Improvement of the Pt/Graphene interface adhesion by metallic adatoms for fuel cell applications. MRS Proceedings. 2013. Vol. 1213. DOI:10.1557/PROC-1213-T07-02

347. Rajendran R. Polymer electrolyte membrane technology for fuel cells // MRS Bulletin. 2005. Vol. 30. P. 587-590 DOI: 10.1557/mrs2005.165

348. Ye M., Gao J., Xiao Y., Xu T Metal/graphene oxide batteries // Carbon. 2017. Vol. 125. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.09.070

349. Oh D., Lara E., Arellano N., Shin Y. C., Medina P., Kim J. Flat monolayer graphene cathodes for Li-oxygen micro-batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. DOI:10.1021/acsami.8b12718

350. Кучинскис Г., Баярс Г., Бикова К., Капранс К., Клеперис Ю. Влияние микроструктуры на электрохимические свойства композитного катода LiFePO_4/C /восстановленный оксид графена // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 687-695.

351. Javed K. A review on graphene-based electrospun conductive nanofibers, supercapacitors, anodes, and cathodes for lithium-ion batteries // Critical Reviews in Solid State & Materials Science. 2019. Vol. 44. № 5. P. 427-443 DOI: 10.1080/10408436.2018.1492367

352. Shenouda A.Y., Momchilov A.A. A study on graphene/tin oxide performance as negative electrode compound for lithium battery application // J Mater Sci: Mater Electron. 2019. Vol. 30. P. 79-90. DOI: 10.1007/s10854-018-0265-9

353. Channagiri S., Canova M., McComb D. Mapping trends in electronic structure variation with aging in LiFePO_4 cathodes: a lorentz oscillator model approach // Microscopy and Microanalysis. 2016. Vol. 22. P. 1354-1355. DOI: 10.1017/S1431927616007613

354. Geng W. T., Ping D. H., Nara J., Ohno T. Formation of Perpendicular Graphene Nanosheets on LiFePO_4 : a first-principles characterization // The Journal of Physical Chemistry. 2012. Vol. 116. P. 17650-17656. DOI: 10.1021/jp304825e

355. Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 826-852.

356. Zhang K Conformal coating strategy comprising N-doped carbon and conventional graphene for achieving ultrahigh power and cyclability of LiFePO_4 // Nano Letters. 2015. Vol. 15. № 10. P. 6756-6763 DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02604

357. Geng W. Carbon Coating of LiFePO_4 Can Be Strengthened by Sc and Ti // The Journal of Physical Chemistry. 2013. Vol. 117. № 1. P. 276-279. DOI: 10.1021/jp308903v

358. Murugan A, Muraliganth T., Manthiram A. Comparison of microwave assisted solvothermal and hydrothermal syntheses of LiFePO_4/C nanocomposite cathodes for lithium ion batteries // *The Journal of Physical Chemistry*. 2008. Vol. 112. № 37. P. 14665-14671. DOI: 10.1021/jp8053058

359. Ha S., Lee J. Core-shell $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon-Coated}$ reduced graphene oxide hybrids for high-power lithium-ion battery cathodes // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. P. 2132-2138. DOI: 10.1002/chem.201404952.

360. Guler A. A high-performance composite positive electrode based on graphene and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ // *International Journal of Energy Research*. 2018. Vol. 42. № 14. P. 4499-4511. DOI: 10.1002/er.4198

361. Wu F.. Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ and graphene for lithium-ion batteries via self-assembled polyelectrolyte layers // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. № 10. P. 7668-7673. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.066

362. Plattard T. Combining a fatigue model and an incremental capacity analysis on a commercial NMC/graphite cell under constant current cycling with and without calendar aging // *Batteries*. 2019. Vol. 5. № 1. P. 36

363. Zhang X., Fan C., Han S. Improving the initial coulombic efficiency of hard carbon-based anode for rechargeable batteries with high energy density // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. № 17. P. 10418-10430 DOI: 10.1007/s10853-017-1206-3

364. Wu F. Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ graphene for lithium-ion batteries via self-assembled polyelectrolyte layers // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. № 10. P. 7668-7673. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.03.066

365. Hoog D. Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a nickel-manganese-cobalt oxide cell with real-life profile validation // *Applied Energy*. 2017. Vol. 200. P. 47-61 DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.05.018

366. Wu Z. Prelithiation Activates $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ for high capacity and excellent cycling stability // *Nano Letters*. 2015. Vol. 15. № 8. P. 5590-5596, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b02246

367. Miao R et al. Reduced graphene oxide supported nickel-manganese-cobalt spinel ternary oxide nanocomposites and their chemically converted sulfide nanocomposites as efficient electrocatalysts for alkaline water splitting // *ACS Catalysis*. 2017. Vol. 7. № 1. P. 819-832 DOI: 10.1021/acscatal.6b02650

368. An S., Li J., Daniel C., Meyer H. Electrolyte volume effects on electrochemical performance and solid electrolyte interphase in Si-Graphite/NMC lithium-ion pouch cells // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9. № 22. P. 18799-18808 DOI: 10.1021/acsami.7b03617

369. Ren G., Fan Z. VO₂(B)/Graphene forest for high-rate li-ion battery // *MRS Proceedings*. 2015. Vol. 1773. P. 7-14. DOI:10.1557/opl.2015.536

370. Liu H., Jing R., You C., Zhong Q. Brush-structured sulfur-polyaniline-graphene composite as cathodes for lithium-sulfur batteries // *MRS Communications*. 2019. Vol. 9. №4. P.1355-1360 DOI:10.1557/mrc.2019.149

371. Liu X., Zhao H., Huang X., Hu Y., Gao H., Liu X., Shen L. Fabrication of flexible graphene paper and its electrochemical properties used in lithium ion batteries // *The European Physical Journal - Applied Physics*. 2014. Vol. 66. № 3. P. 30301. DOI:10.1051/epjap/2014140086

372. Jiang Y., Liu R., Xu W., Jiao Z., Wu M., Chu Y. A novel graphene modified LiMnPO₄ as a performance-improved cathode material for lithium-ion batteries // *Journal of Materials Research*. 2016. Vol. 28. P. 2584-2589. DOI: 10.1557/jmr.2013.235

373. Wang S. SnS₂/Sb₂S₃ Heterostructures anchored on reduced graphene oxide nanosheets with superior rate capability for sodium-ion batteries // *Chemistry – A European Journal*. 2018. Vol. 24. № 15. P. 3873-3881 DOI 10.1002/chem.201705855

374. Gao F. Easy synthesis of MnO-graphene hybrids for high-performance lithium storage // *Carbon*. 2015. Vol. 29. P. 316-321. DOI 10.1016/j.carbon.2014.08.038

375. Shan C. Free-standing nitrogen-doped graphene-carbon nanofiber composite mats: electrospinning synthesis and application as anode material for lithium-ion batteries // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2019. Vol. 94. № 12. P. 3793-3799 DOI: 10.1002/jctb.6114

376. Naresh N. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of SnO₂/reduced graphene-oxide nanocomposite as anode material for high performance lithium-ion batteries // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29. P. 14723-14732 DOI: 10.1007/s10854-018-9609-8

377. Wang L. et al. Antimony/reduced graphene oxide composites as advanced anodes for potassium ion batteries // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2018. Vol. 48. № 10. P. 1115-1120. DOI 10.1007/s10800-018-1224-0

378. Xia J. et al. 3D composites of ZnSnO₃ nanoplates/reduced graphene oxide aerogels as an advanced lithium-ion battery anode // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. Vol. 29. № 7. P. 5299-5306. DOI: 10.1007/s10854-017-8495-9

379. Jarulertwathana N. et al. Nano-structure tin/nitrogen-doped reduced graphene oxide composites as high capacity lithium-ion batteries anodes // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28. V. 24. P. 18994-19002. DOI: 10.1007/s10854-017-7853-y

380. Kong F. et al. Nano-sized FeSe₂ anchored on reduced graphene oxide as a promising anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries // *Journal of Materials Science*. 2019. Vol. 54. № 5. P. 4225-4235. DOI: 10.1007/s10853-018-3143-1

381. Wu C. et al. Reduced graphene oxide as a dual-functional enhancer wrapped over silicon/porous carbon nanofibers for high-performance lithium-ion battery anodes // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. № 13. P. 7984-7996. DOI: 10.1007/s10853-017-1001-1

382. Liu H., Huang J., Xiang C., Liu J., Li X. In situ synthesis of SnO₂ nanosheet/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries // *Mater Sci: Mater Electron*. 2013. Vol. 24. P. 3640-3645. DOI: 10.1007/s10854-013-1297-9

383. Gao X., Li J., Xie Y., Guan D., Yuan C. A Multilayered silicon-reduced graphene oxide electrode for high performance lithium-ion batteries // *Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 7855-7862. DOI: 10.1021/acsami.5b01230

384. Lv K. et al. Mn₃O₄ nanoparticles embedded in 3D reduced graphene oxide network as anode for high-performance lithium ion batteries // *Journal of Materials*

Science: Materials in Electronics. 2017. Vol. 28. № 20. P. 14919-14927 DOI: 10.1007/s10854-017-7413-5

385. Абаляева В. В., Баскаков С. А., Ефимов О. Н., Шульга Ю. М., Гусев А. Л. Композиты полианилина с нанолитами оксида графена как перспективные материалы для суперконденсаторов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2012. № 11. С. 49-54.

386. Behzadi G., Fekri L., Mirzaee M. Flexible graphene supercapacitor based on the PVA electrolyte and BaTiO₃/PEDOT:PSS composite separator // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. Vol. 29. № 20. P. 17432-17437 DOI: 10.1007/s10854-018-9842-1

387. Lu S. et al. Ordered mesoporous carbons loading on sulfonated graphene by multi-components Co-assembly for supercapacitor applications. Energy Technology. 2018. Vol. 6. № 10. P. 1975-1985. DOI: 10.1002/ente.201800116

388. Arjun N. et al. One-pot synthesis of covalently functionalized reduced graphene oxide-polyaniline nanocomposite for supercapacitor applications // Clean Technologies & Environmental Policy. Vol. 20. № 9. P. 2025-2035. DOI: 10.1007/s10098-018-1573-8

389. Li J., Xie H. et al. Fabrication of graphene/polyaniline composite for high-performance supercapacitor electrode // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2016. Vol. 13. № 2. P. 1132-1135. DOI: 10.1166/jnn.2013.6004

390. Lu X. et al. Mechanistic investigation of the graphene functionalization using p-phenylenediamine and its application for supercapacitors // Nano Energy. 2015. Vol. 17. P. 160-170. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.08.011

391. Wang C. et al. Defect-rich graphene architecture induced by nitrogen and phosphorus dual doping for high-performance supercapacitors // Energy Technology. 2020. Vol. 8. DOI: 10.1002/ente.201900685

392. Zhang J. et al. MnO₂ Nanoflowers and reduced graphene oxide 3d composites for ultrahigh-energy-density asymmetric supercapacitors. Energy Technology. 2018. Vol. 6. № 4. P. 737-743 DOI: 10.1002/ente.201700568

393. Devi M., Kumar A. Structural, thermal and dielectric properties of in-situ reduced graphene oxide - polypyrrole nanotubes nanocomposites // *Materials Research Bulletin*. 2018. Vol. 97. P. 207-214. DOI: 10.1016/j.materresbull.2017.09.010

394. Савченко И. А., Корнеева И. Н., Плаксин Г. В., Лукша Е. А., Гончаров Д. С. Новый подход к решению проблемы стандартизации гуминовых кислот // *Научное обозрение. Фармацевтические науки*. – 2014. – № 1. – С. 50-51.

395. Yu A., Roes I., Davies A. Ultrathin, transparent, and flexible graphene films for supercapacitor application // *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 96. P. 253105 DOI: 10.1063/1.3455879

396. Yang D. et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P.145-152

397. Drewniak S. et al. Studies of reduced graphene oxide and graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors // *Sensors*. 2016. Vol. 16. № 1. P. 103.

398. Wang Y., Zhang X., Li D. Dynamic configuration of reduced graphene oxide in aqueous dispersion and its effect on thin film properties // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 17760-17763. DOI: 10.1039/C5CC07962D

399. Стрюк А. Л., Андрюшина Н. С., Щербань Н. В., Ильин В. Г., Ефанов В. С., Янчук И. Б., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Фотохимическое восстановление оксида графена в коллоидном растворе // *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2012. Т. 48. № 1. С. 1-11.

400. Ткачев С. В., Буслаева Е. Ю., Наумкин А. В., Котова С. Л., Лауре И. В., Губин С. П. Графен, полученный восстановлением оксида графена // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48. № 8. С. 909.

401. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // *Carbon*. 2012. Vol. 50. p. 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010 3.

402. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev.* 2000. № 61. Article number: 14095

403. Gao X. et al. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design // *J. Phys. Chem.* 2010. Vol. 114. № 2. P.832-842.
404. Labunov V. A. et al. Features of the reduction of graphene from graphene oxide // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2017. Vol. 91. № 6. P. 1088.
405. Vijayarangamuthu K., Ahn S., Seo H., Yoon S.-H., Park C.-M., Jeon K.-J. Temporospacial control of graphene wettability // *Advanced Materials.* 2015. Vol. 28. P. 661-667. DOI: 10.1002/adma.201503444
406. Qiu Y., Guo F., Hurt R., Kulaots I. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications // *Carbon.* 2015. Vol. 72. P. 215-223. DOI:10.1016/j.carbon.2014.02.005
407. Niu Z., Chen J., Hng H. H., Ma J., Chen X. A Leavening Strategy to Prepare Reduced Graphene Oxide Foams // *Advanced Materials.*2012. Vol. 24. p. 4144-4150.
408. Ni Z., Wang Y., Yu T. et al. Raman spectroscopy and imaging of graphene // *Nano Res.* 2008. Vol. 1. P. 273-291. DOI: 10.1007/s12274-008-8036-1
409. Yang H., Hu H., Wang Y., Yu T. Rapid and non-destructive identification of graphene oxide thickness using white light contrast spectroscopy // *Carbon.* 2013. Vol. 52. P. 528-534. DOI:10.1016/j.carbon.2012.10.005
410. Ye M., Zhang Z., Zhao Y., Qu L. Graphene platforms for smart energy generation and storage // *Joule.* 2018. Vol. 2. P. 245-268 DOI: 10.1016/j.joule.2017.11.011
411. Wang R., Qian Y., Li W., Zhu S., Liu F., Guo Y., Chen M., Li Q., Liu L. Performance-enhanced activated carbon electrodes for supercapacitors combining both graphene-modified current collectors and graphene conductive additive // *Materials.* 2018. Vol. № 11. DOI:10.3390/ma11050799
412. Prabakar S. J. R., Hwang Y. H., Gyoung E., Dong B., Lee K., Pyo M. Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries // *Carbon.* 2013. Vol. 52. P. 128-136

413. Wu Z., Parvez K., Feng X., Mullen K. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities // Nature communications. 2013. Vol. 4. № 2487. DOI: 10.1038/ncomms3487

414. Liu T., Luo R., Yoon S., Mochida I. Effect of vacuum carbonization treatment on the irreversible capacity of hard carbon prepared from biomass material // Mater Lett. 2010. Vol. 64. P. 74-76. DOI: 10.1016Zhj/j.matlet.2009.10.011

415. Pham P., Park D., Yongil Lee, Kim I., Hur J., Oh Y., Lee Y. Combination-based nanomaterial designs in single and double dimensions for improved electrodes in lithium ion-batteries and faradaic supercapacitors // Journal of Energy Chemistry. 2019. Vol. 38. P. 119-146. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.12.014.

416. Oxford G. A., Chaka A. M. Structure and stability of hydrated β -MnO₂ surfaces // The Journal of Physical Chemistry C. 2012. Vol. 116. № 21. P. 11589-11605. DOI: 10.1021/jp302268m.

417. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. - М.: Изд-во МЭИ, 2003 (Красноармейск (Моск. обл.) : Тип. НИИ Геодезия). - 739 с.

418. Viswanathan B. // Batteries. Energy Sources. Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications. 2016. P. 263-313. doi:10.1016/b978-0-444-56353-8.00012-5

419. Choi B. G., Huh Y. S., Park Y. C., Jung D. H., Hong W. H., Park H. Enhanced transport properties in polymer electrolyte composite membranes with graphene oxide sheets // Carbon. 2012. Vol. 50. p. 5395-5402. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.025

420. Smirnov V. A., Denisov N. N., Ukshe A. E., Shulga Y. M. Conductivity of graphene oxide films: Dependence from solvents and photoreduction // Chemical Physics Letters. 2013. Vol. 583. p. 155-159. doi:10.1016/j.cplett.2013.08.019

421. Смирнов В. А., Мокрушин А. Д., Денисов Н. Н., Добровольский Ю. А. Полевой транзистор на протонной проводимости пленок оксида графена и нафтона // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52. № 3. с. 370-377.

422. Abramowitz S., Acquista N. Infrared matrix spectra of lithium fluoride // JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards -A. Physics and Chemistry. 1968. Vol. 72A. No. 5

423. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – химический факультет МГУ Москва, 2012. – 54 с.

424. Hatzenbuehler D. A., Andrews L Raman and infrared spectra of LiO₂ in oxygen matrices // The Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 56. p. 3398-3403. doi:10.1063/1.1677711

425. Wang X., Andrews L. Infrared spectra, structure and bonding in the LiO₂, LiO₂Li, LiO and Li₂O molecules in solid neon // Molecular Physics. 2009. Vol. 107. p. 739-748. doi:10.1080/00268970802526583

426. Burke C. M., Black R., Kochetkov I. R., Giordani V., Addison D., Nazar L. F., McCloskey B. D. Implications of 4 e⁻ Oxygen reduction via iodide redox mediation in Li-O₂ batteries // ACS Energy Letters. 2016. Vol. 1. p. 747-756. doi:10.1021/acseenergylett.6b00328

427. Yi J., Guo S., He P., Zhou H. Status and prospects of polymer electrolytes for solid-state Li-O₂ (air) batteries // Energy & Environmental Science. 2017. Vol. 10. p. 860-884. doi:10.1039/c6ee03499c

428. Touhara H., Fujimoto H., Tressaud A., Watanabe N. On the discharge reaction mechanism in graphite fluoride-lithium batteries // Journal of Fluorine Chemistry. 1982. Vol. 21. p. 27. doi:10.1016/s0022-1139(00)85365-8

429. Guan P., Liu L., Lin X. Simulation and experiment on solid electrolyte interphase (SEI) morphology evolution and lithium-ion diffusion // Journal of The Electrochemical Society. 2015. Vol. 162. p. 1798-1808. doi:10.1149/2.0521509jes

430. Wiemers-Meyer S., Winter M., Nowak S. Mechanistic insights into lithium ion battery electrolyte degradation – a quantitative NMR study // Physical Chemistry Chemical Physics. 2016. Vol. 18. p. 26595-26601. doi:10.1039/c6cp05276b

431. Lux S. F., Lucas I. T., Pollak E., Passerini S., Winter M., Kostecki R. The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes // *Electrochemistry Communications*. Vol. 14. p. 47-50. doi:10.1016/j.elecom.2011.10.026
432. Andersson P., Blomqvist P., Loren A., Larsson F. Using Fourier transform infrared spectroscopy to determine toxic gases in fires with lithium-ion batteries // *Fire and Materials*. 2016. Vol. 40. p. 999-1015. doi:10.1002/fam.2359
433. Terborg L., Nowak S., Passerini S., Winter M., Karst U., Haddad P. R., Nesterenko P. N. Ion chromatographic determination of hydrolysis products of hexafluorophosphate salts in aqueous solution // *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 714. p. 121-126. doi:10.1016/j.aca.2011.11.056
434. Acik M., Mattevi C., Gong C., Lee G., Cho K., Chhowalla M., Chabal Y. J. The Role of intercalated water in multilayered graphene oxide // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. p. 5861-5868. doi:10.1021/nn101844t
435. Akhavan O. The effect of heat treatment on formation of graphene thin films from graphene oxide nanosheets // *Carbon*. 2010. Vol. 48. p. 509-519. doi:10.1016/j.carbon.2009.09.069
436. Jeong H.-K., Lee Y. P., Jin M. H., Kim E. S., Bae J. J., Lee Y. H. Thermal stability of graphite oxide // *Chemical Physics Letters*. 2009. Vol. 470. p. 255-258. doi:10.1016/j.cplett.2009.01.050
437. Ma Y., Zhang H., Wu B., Wang M., Li X., Zhang H. Lithium Sulfur Primary Battery with Super High Energy Density: Based on the Cauliflower-like Structured C/S Cathode // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. doi:10.1038/srep14949
438. Промышленное применение аккумуляторных батарей. От автомобилей до авиакосмической промышленности и накопителей энергии / [Д. Аурбах и др.]; под редакцией М. Бруссили, Дж. Пистойя; перевод с английского Н. Г. Максимовой; под редакцией И. В. Кокоревой. - Москва: Техносфера, 2011. - 782 с.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ,
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«АкКо Лаб»

107996, г. Москва, ул. Гиляровского, д. 65, стр. 1
[т] (495)589-31-38; [e-mail] akkolab@gmail.com; [web-сайт] www.akkolab.ru
ОГРН 1097746688203 ИНН 7702718733 КПП 770201001 ОКПО 63749822

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «АкКо Лаб»

М. М. Геллер

«03» февраля 2020г.



Акт о внедрении

научных результатов диссертационной работы Корнилова Д. Ю. «Оксид графена – новый электродный наноматериал для химических источников тока».

Настоящим актом подтверждается, что ООО «АкКо Лаб» использует в рамках своей деятельности представленные в диссертации сведения о свойствах функциональных наноматериалов на основе оксида графена при прогнозировании характеристик и проектировании первичных химических источников тока. В рамках пилотного проекта «Высокоэнергоемкие химические источники тока» внедрена разработанная Корниловым Д. Ю. методика получения пористых электродов на основе оксида графена для использования в качестве положительного электрода первичных химических источников тока. Внедрение данной методики позволяет производить гальванические элементы с высокими удельными емкостными характеристиками.

Старший инженер-технолог

Е. А. Дьяков

A handwritten signature in blue ink, corresponding to the name E. A. Dyakov.

2nd, September, 2020

To whom it may concern

Subject: Practical use of scientific results of dissertation work titled "Graphene oxide – a new electrode nanomaterial for chemical current sources", by Mr. Kornilov Denis, Yu.

Among other activities ETV Energy Ltd. (www.etvenergy.com) is engaged to develop novel Primary Lithium battery comprising Graphene-Oxide (GrO) cathode. The GrO material holds considerably high Specific Capacity overtaking most SOTA cathode materials (see table herein). Thus, we consider that while using GrO as the cathode active material, it's a promising candidate to outperform SOTA primary lithium batteries.

Cathode Active Material	Specific Capacity	Nom. Voltage	Specific Energy		
	mAh/g	vs. Li	Wh/kg**		
MnO ₂	200-250 (310*)	2.8	500-700		
FeS ₂	500-600 (890*)	1.5	700-900		
GrO	500-1,000	2.2-2.5	1,000-2,500	x(1.4-3)	x(2-3)

* Theoretical;

** Kg of Cathode Active Material

GrO is relatively new material not yet being implemented in electrochemical power sources. Furthermore, it has not been investigated for its inherent chemical/physical and electrochemical features. Thus, the experience and information on the Characteristics of GrO is very limited. It's unquestionable that characterizing and understanding the properties of functional nano-materials based on grapheme-oxide is essential to enable design and optimization of porous electrodes used in the new type of primary lithium battery being developed by ETV.

Accordingly-ETV Energy confirms that the information presented in the dissertation of Mr. Kornilov Denis, Yu. on the Graphene-Oxide Material provides significant contribution to assist the company in its R&D efforts to develop new Lithium/Graphene-Oxide Primary Battery.

Sincerely

Dr. Arie Meitav
CEO/CTO
ETV Energy Ltd