

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

На правах рукописи

Шульга Наталья Юрьевна

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Профессор Пархоменко Ю.Н.

Москва, 2016 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1. Суперконденсаторы	11
1.2. Материалы, используемые для электродов	13
1.2.1. Углеродные материалы	13
1.2.1.1. Структура ОГ	14
1.2.1.2. Восстановление ОГ	17
1.2.2. Проводящие полимеры	18
1.2.3. Композиты ПАНИ-ОГ	20
1.2.4. Проводимость ОГ	21
1.2.5. Исследование материалов методом РФЭС	21
1.2.6. Постановка задачи	27
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	28
2.1 Материалы и объекты исследования	28
2.1.1. Полианилин	28
2.1.2. Графеновые материалы.....	28
2.1.2.1. Синтез оксида графита	29
2.1.3. Синтез углерод-полимерных композитов	31
2.1.4. Пакетная сборка опытных образцов СК	31
2.2. Методы исследования	34
2.2.1. Определение состава газов при взрыве	34
2.2.2. ИК-, КР-спектроскопии	34
2.2.3. Оптические спектры	35
2.2.4. Удельная поверхность. Порометрия	35
2.2.5. Термогравиметрия	35
2.2.6. Сканирующая электронная микроскопия	35
2.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	35
2.2.8. Ресурсные испытания	36

ГЛАВА 3 СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ОКСИДА ГРАФИТА И ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ТРИФТОРИДОМ ХЛОРА	38
3.1. Морфология ГМ	38
3.2. Элементный анализ	39
3.2.1. ИК-спектроскопия	39
3.2.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния	40
3.2.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	42
3.3 Оптические спектры поглощения	47
3.4 Масс-спектрометрия состава газов	48
3.5 Проводимость	50
3.6 Выводы по главе	51
ГЛАВА 4 КОМПОЗИТ ПОЛИАНИЛИНА С ОКСИДОМ ГРАФЕНА И СК НА ЕГО ОСНОВЕ	52
4.1. Элементный анализ	53
4.1.1. ИК- и КР-спектроскопии	53
4.1.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	55
4.2. Термические свойства	60
4.3. Циклические вольтамперограммы	61
4.4. Выводы по главе	62
ГЛАВА 5 ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОК (БУМАГИ) ОКСИДА ГРАФЕНА. ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВО ВЛАЖНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ГРАФЕНА	63
5.1. Пленка ОГ как сепаратор суперконденсатора	63
5.2. Сравнительное изучение свойств пленок оксида графена и протонного проводника	67
5.3. Суперконденсатор с электродами из МЕГО и сепаратором из ОГ ...	74
5.4. Выводы по главе	89
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	91
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ОГ – оксид графена, оксид графита
- ГМ – графеновый материал
- ВОГ – восстановленный оксид графена
- ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит
- ПИГ – продукт интеркаляции графита
- СК – суперконденсатор
- ДЭС – двойной электрический слой
- ПАНИ – полианилин
- ОГМВ (МЕГО) – оксид графена, восстановленный из ОГ микроволной эксфолиацией
- ПОГ – пленка оксида графена
- GOP – graphene oxide paper
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ВР – высокое разрешение
- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
- ПП – полоса поглощения
- КР (Раман) спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния
- ЦВА – циклическая вольтамперометрия (вольтамперограмма)
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- СВЧ – сверхвысокая частота
- МЭКП – метод эталонной контактной порометрии
- ТГА – термогравиметрический анализ

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время суперконденсаторы (СК) рассматриваются как одно из наиболее перспективных устройств для хранения энергии. СК обладают хорошими эксплуатационными свойствами, такими как долгое время жизни и малое время зарядки. Активным элементом промышленно-выпускаемых СК являются углеродные материалы с высокой удельной поверхностью, в основном это активированные угли. Идеальным материалом для создания электрода СК и альтернативой активированным углям мог бы стать графен, который обладает как высокой (максимальной для чистых углеродных материалов) удельной поверхностью, так и высокой проводимостью. Препятствием на этом пути является термодинамическая нестабильность графена как двумерного объекта и сильное ван-дер-ваальсово притяжение между нанолитами графена. Для обсуждаемого применения требуется создание графеновых или графеноподобных трехмерных материалов.

В научной литературе в качестве альтернативы активированным углям рассматривают восстановленный при микроволновой эксфолиации оксид графита [1]. В настоящей работе помимо восстановленного оксида графита в качестве перспективных материалов для СК рассматриваются также углеродные структуры, которые возможно выделить не только из оксида графита, но и из графита, интеркалированного малыми галогенсодержащими молекулами. Перспективными материалами с точки зрения практического применения по ряду параметров многими авторами рассматривается оксид графена, который может быть использован как в составе электрода СК, так и в качестве сепаратора СК с водными электролитами. Строение и состав таких пленок также исследовали в настоящей работе.

В последнее время появились сообщения о возможности создания СК с высокой удельной емкостью (более 1000 Ф/г) на основе композитов проводящих полимеров (полианилина) с углеродными наноматериалами [2]. Такие композиты также стали объектом изучения в настоящей диссертации.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью настоящей работы является создание новых углеродных наноматериалов, используемых для создания высокоэффективных суперконденсаторов, изучение их состава и химического состояния элементов.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Всесторонне изучить графеновые 3D материалы, которые образуются при взрывной эксфолиации оксида графита, и графита, интеркалированного трифторидом хлора.
2. Разработать методику полимеризации анилина в присутствии наноллистов оксида графена.
3. Изучить состояние наноллистов оксида графена в нанокompозите оксид графена – полианилин. Для этого было необходимо разработать методику определения химического состояния углерода в оксиде графена по рентгеновским фотоэлектронным спектрам.
4. Изучить состав и структуру пленок оксида графена (ОГ). Особое внимание обратить на проводимость пленок оксида графена. Исследовать влияние состава окружающей среды на проводимость пленок. Определить пористость и площадь удельной поверхности пленок ОГ.
5. Исследовать возможность использования пленок ОГ в качестве сепаратора суперконденсатора.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальное доказательство преимущества графенового материала, получаемого путем взрывной эксфолиации из оксида графита, по сравнению с графеновым материалом, получаемым термическим восстановлением графита, интеркалированным трифторидом хлора.
2. Метод получения композита полианилин-оксид графена путем полимеризации анилина в присутствии наноллистов оксида графена.
3. Методика оценки химического состояния углерода в наноллистах оксида графена в композите полианилин-оксид графена.
4. Комплексное исследование современными физико-химическими методами состава и свойств бумаги из оксида графена.

5. Схема суперконденсаторов с сепаратором из оксида графена и электродами из оксида графена, полученного путем взрывной эксфолиации. Сборка опытных образцов таких суперконденсаторов и исследование их эксплуатационных свойств.

Объектами исследования являлись новые углеродные наноматериалы, такие как оксид графена, полученный окислением из природного графита, графеновые материалы, получаемые из оксида графита путем взрывной эксфолиации и графита интеркалированного трифторидом хлора, композиционные материалы на основе графенового материала и полианилина, мембраны из оксида графена, опытные образцы суперконденсаторов.

Научная новизна работы В работе впервые было показано, что пленка оксида графена может быть использована в качестве сепаратора суперконденсатора на основе полианилина. Впервые был изготовлен тонкопленочный суперконденсатор, состоящий из ПАНИ электродов, разделенных сепаратором из глубоко окисленного оксида графена. Емкость конденсатора составила приблизительно 150 Ф/г.

Впервые установлено, что в ходе полимеризации анилина в присутствии оксида графена происходит частичное восстановление ОГ.

Впервые проведено сравнительное исследование графеновых материалов, которые образуются при взрывной эксфолиации оксида графита и графита, интеркалированного трифторидом хлора. Показано, что состав газов, образующихся при эксфолиации оксида графита, является менее вредным, чем при эксфолиации графита, интеркалированного трифторидом хлора.

Впервые установлено, что максимальной проводимости обладают пленки оксида графена, обработанные парами кислот.

Впервые методом эталонной контактной порометрии была исследована пористая структура пленок оксида графена при использовании воды и октана в качестве измерительных жидкостей.

Практическая значимость диссертации обусловлена прежде всего, широким практическим использованием альтернативных источников энергии. Полученные в работе данные о составе и состоянии элементов новых углеродных

наноматериалов важны для понимания свойств композитов на основе этих материалов.

Обнаруженное в работе восстановление оксида графена в процессе синтеза нанокompозита с полианилином позволило разработать простую методику получения проводящих электродов суперконденсаторов на основе этого перспективного композита.

Полученные экспериментальные зависимости проводимости пленок (мембран) оксида графена от давления паров растворителя рекомендовано использовать для составления оптимальных составов кислотного электролита для суперконденсаторов, работающих с такими растворителями.

Данные о составе газов, образующихся при взрывной эксфолиации оксида графита и графита, интеркалированного трифторидом хлора, необходимо учитывать при производственном масштабе получения графеновых материалов этим способом, чтобы избежать загрязнения окружающей среды.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении целей, постановке задач работы, в планировании и проведении экспериментов. Обсуждение полученных результатов, подготовка материала для публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами. Подготовка образцов для измерения спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и измерение спектров, а также обработка и анализ полученных данных, идентификация элементов, аппроксимация спектров выполнялись лично соискателем. Эксперименты по получению оксида графита, по его термической эксфолиации, а также сборка макетов суперконденсаторов проводились при непосредственном участии соискателя в лаборатории «Спектроскопия наноматериалов» ИПХФ РАН.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, на научных школах: 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructure Materials (Москва, 2012); III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества

(Москва, 2012); Международные конференции «Nanomaterials: Applications and Properties» (Ukraine, Alushta, 2012 и 2013); Международная объединенная конференция «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, 2011); XXV Российская конференция по электронной микроскопии (Черноголовка, 2014); XII International Conference on Nanostructured Materials (Москва, 2014); Органические и гибридные наноматериалы (Иваново, 2015 г.); X Всероссийская конференция «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций» (Московская область, 2015 г.); XV International conference on intergranular and interphase boundaries in materials (Moscow, 2016).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 13 публикациях. В их числе 6 тезисов докладов и 7 статей, которые опубликованы в рецензируемых периодических научных журналах:

1. Ю.М.Шульга, С.А.Баскаков, Н.Н.Дремова, Н.Ю. Шульга, Е.А.Скрылева, «Расслоение и восстановление оксида графита при микроволновом нагреве» // ФПФ. – 2012. – 01, № 01, С. 7–10.

2. Y.M. Shulga, S.A.Baskakov, V.V.Abalyaeva, O.N.Efimov, N.Y.Shulga, A.Michtchenko, L. Lartundo-Rojas, L.A. Moreno-R, J.G. Cabañas-Moreno, V.N. Vasilets, “Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets” // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 224. – P. 195-201.

3. Ю. М. Шульга, А. С. Лобач, С. А. Баскаков, Н. Г. Спицына, В. М. Мартыненко, А. В. Рыжков, В. Б. Соколов, К. И. Маслаков, А. П. Дементьев, А. В. Елецкий, В. А. Казаков, С. К. Сигалаев, Р. Н. Ризаханов, Н. Ю. Шульга «Сравнительное исследование графеновых материалов, образующихся при термической эксфолиации оксида графита и графита, интеркалированного трифторидом хлора» // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47. – № 6. – С. 481-489.

4. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Shulga N.Y., Belay K.G., Gutsev G.L. Graphene Oxide Films as Separators of Polyaniline-Based Supercapacitors // Journal of Power Sources. – 2014 – V. 245. – P. 33–36.

5. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Knerelman E.I., Daidova G.I., Badamshina E.R., Shulga N.Yu., Skryleva E.A., Agapov A.L., Voylov D.N., Sokolov A.P., Martynenko V.M. Carbon nanomaterial produced by microwave exfoliation of graphite oxide: new insights // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 587–592.

6. V.A. Smirnov, N.N. Denisov, N.N. Dremova, Y.M. Vol'fkovich, A.Y. Rychagov, V.E. Sosenkin, K.G. Belay, G.L. Gutsev, N.Yu. Shulga, Y.M. Shulga “A comparative analysis of graphene oxide films as proton conductors” // Appl. Phys. A. – 2014. – V. 117(4). – P. 1859–1863.

7. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, Y.V. Baskakova, Y.M. Volfkovich, N.Y. Shulga, E.A. Skryleva, Y.N. Parkhomenko, K.G. Belay, G.L. Gutsev, A.Y. Rychagov, V.E. Sosenkin, I.D. Kovalev “Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes” // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 279. – P. 722–730.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитированной литературы из 194 наименований. Диссертация содержит 107 страниц, включая 57 рисунков и 6 таблиц.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Суперконденсаторы

Суперконденсаторы (также называемые электрохимическими конденсаторами или ионисторами, ниже сокращенно обозначаются как СК) это электрохимическое устройство, представляющее собой гибрид конденсатора и химического источника тока. СК – одна из систем хранения энергии, способная хранить и отдавать энергию на относительно высоких скоростях, поскольку механизм накопления энергии представляет собой разделения зарядов на границе раздела между электродом и электролитом [3, 4]. С появлением СК стало возможным использовать конденсаторы не только как преобразующий элемент, но и как самостоятельный источник напряжения. Такие устройства для хранения энергии дополняют аккумуляторные батареи в применениях, где требуются высокая мощность или продолжительная стабильность, таких как гибридные транспортные системы или энергосистемы [5, 6]. СК широко применяются для хранения информации о параметрах изделия при отсутствии внешнего питания. Аккумуляирование и хранение заряда в электрохимических конденсаторах происходит в двойном электрическом слое, возникающем на границе раздела фаз электрод/электролит. Electrodes в электрохимических конденсаторах должны обладать высокой электропроводностью, высокой удельной поверхностью, пористой структурой, подходящей для ионов электролита.

Один из важных параметров конденсатора – это плотность энергии, которая определяется по формуле:

$$E = \frac{1}{2}CU^2, \quad (1.1)$$

где C – общая емкость, U – рабочее напряжение.

Емкость определяется в первую очередь материалом электрода, тогда как рабочее напряжение – электролитом. Таким образом верхний предел рабочего напряжения для водных электролитов составляет 0,7–0,8 В, а для органических 2,7 В. Но в тоже время емкость электродных материалов в органических электролитах, обычно ниже, чем в водных, что обусловлено средним размером органических ионов. В процессе циклирования электрохимического конденсатора поры

электродного материала заполняются продуктами разложения электролита, что приводит к снижению емкости и повышению сопротивления электролита.

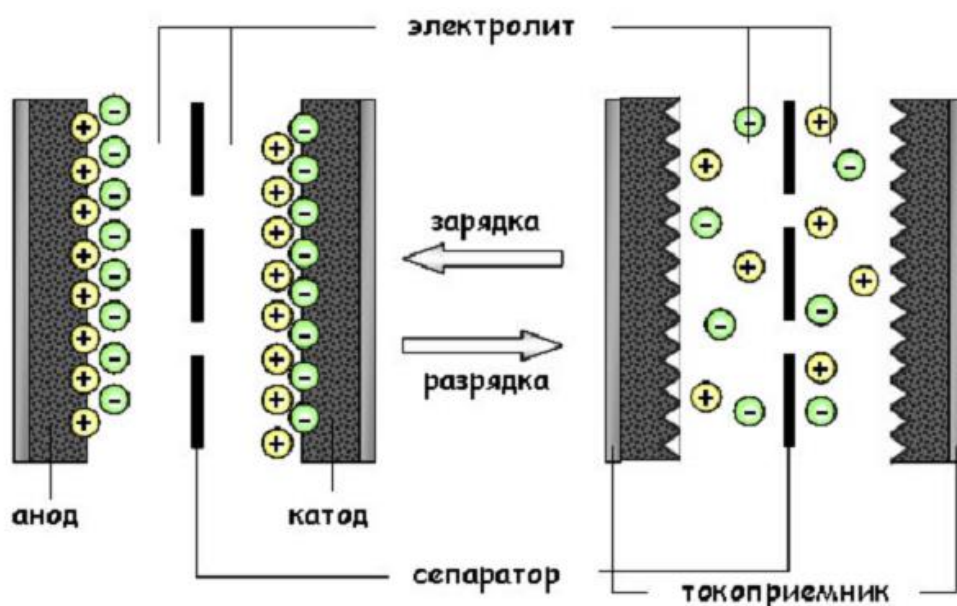


Рисунок 1.1 – Конденсатор в заряженном и разряженном состоянии [7]

В сравнении с обычным конденсатором СК обладает более высокой емкостью и, в тоже время, превосходит мощностью батарею. В настоящее время в качестве редокс-активной компоненты электродного материала СК стали использоваться электропроводящие полимеры: полианилин и полипиррол. В сравнении с неорганическими редокс-активными компонентами они обладают низкой плотностью, высокой скоростью редокс процессов, полимеры дешевы и нетоксичны. Наиболее сложной задачей является получение электродных материалов СК, а именно, совмещение редокс-активной компоненты с электронакопительной средой конденсатора. Необходимо обеспечить распределение и совмещение компонент на наноуровне с сохранением электропроводности и высокопористой структуры композиционного материала.

Двойной электрический слой (ДЭС) возникает на границе раздела двух фаз электрода и электролита. В отличие от плоского конденсатора ДЭС имеет диффузное строение. Толщина диффузного слоя может быть существенной, что может отрицательно сказываться на зарядно-разрядных характеристиках СК.

Накопление энергии при заряде СК может также происходить в результате окислительно-восстановительных реакций. При разряде эти же реакции идут в обратном направлении. Такой тип емкости принято называть псевдоемкостью. Электрохимический процесс происходит исключительно на поверхности, что приводит к более высокой скорости протекания за счет отсутствия диффузионных затруднений. Величина псевдоемкости может существенно превосходить емкость ДЭС. Но в процессе циклирования псевдоемкость падает значительно быстрее, чем емкость ДЭС из-за того, что обратимость химических реакций как правило меньше обратимости физического разделения зарядов.

1.2. Материалы, используемые для электродов

На сегодняшний день в качестве материалов электродов используются различные углеродные материалы, проводящие полимеры и их композиты.

1.2.1. Углеродные материалы

Привлекательность углеродных материалов в качестве электродов обусловлена уникальным сочетанием химических и физических свойств углерода, а именно [7]:

- высокой проводимостью*
- развитой удельной поверхностью*
- коррозионной стойкостью*
- термической устойчивостью*
- контролируемой пористой структурой*
- эксплуатационными характеристиками и возможностью использования в составе композиционных материалов*
- относительно низкой стоимостью*

Углеродные материалы широко используются в качестве электродов суперконденсаторов благодаря их относительно низкой стоимости и универсальности существующих форм. На сегодняшний день наиболее часто используемый материал для электрохимических конденсаторов – это

активированный уголь. Он имеет большие показатели емкости и удельной поверхности, а также коммерчески доступен. Как правило, емкость пористого углеродного материала прямо пропорциональна его доступной удельной поверхности. Обычно значение удельной поверхности измеряется с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Следует отметить, что газ проникает в большинство открытых пор, в то время как доступная поверхность для электролита ограничивается структурой углеродного материала и свойствами его поверхности. Взаимодействия на границе электрод-электролит обусловлены свойствами электролита (вязкость, диэлектрическая проницаемость, дипольный момент). Для эффективной зарядки конденсатора с двойным электрическим слоем требуются материалы с большой площадью поверхности и с порами соразмерными с ионами [8–10]. Размер пор углеродных материалов может быть более или менее управляемым в зависимости от типа прекурсоров и метода активации (физических или химических). Параметры процесса активации, такие как температура и продолжительность, оказывают существенного влияния на микропористость [11, 12].

Материалом для создания СК мог бы стать графен, который обладает как высокой проводимостью, так и высокой удельной поверхностью. Препятствием к такому применению является термодинамическая нестабильность и сильное ван-дер-ваальсово притяжение между листами графена. В связи с этим в настоящее время в качестве перспективных материалов для СК рассматриваются оксид графена и его производные. Оксид графена (ОГ) выделяют из оксида графита. Предполагается, что оксид графита состоит из слоев ОГ. Предполагается также, что расслоение оксида графита происходит без изменения состава. Одна из методик выделения ОГ из оксида графита будет описана ниже в экспериментальной части.

1.2.1.1. Структура ОГ

Оксид графита известен с 19-го века [13] (рис. 1.2). Для получения оксида графита в настоящее время чаще всего используют метод Хаммерса [14]. Новый всплеск внимания к этому материалу обусловлен его перспективами использования в качестве материала электродов источника тока, мембран [15–19], и другими его

уникальными свойствами [20]. В отличие от многих углеродных материалов, оксид графита является гидрофильным и способен образовывать устойчивые взвеси в воде, спиртах и других полярных растворителях.

Хоффман полагал, что оксид графита содержит эпоксидные группы, распределенные по базальной плоскости графита и соответствует молекулярной формуле C_2O [21].

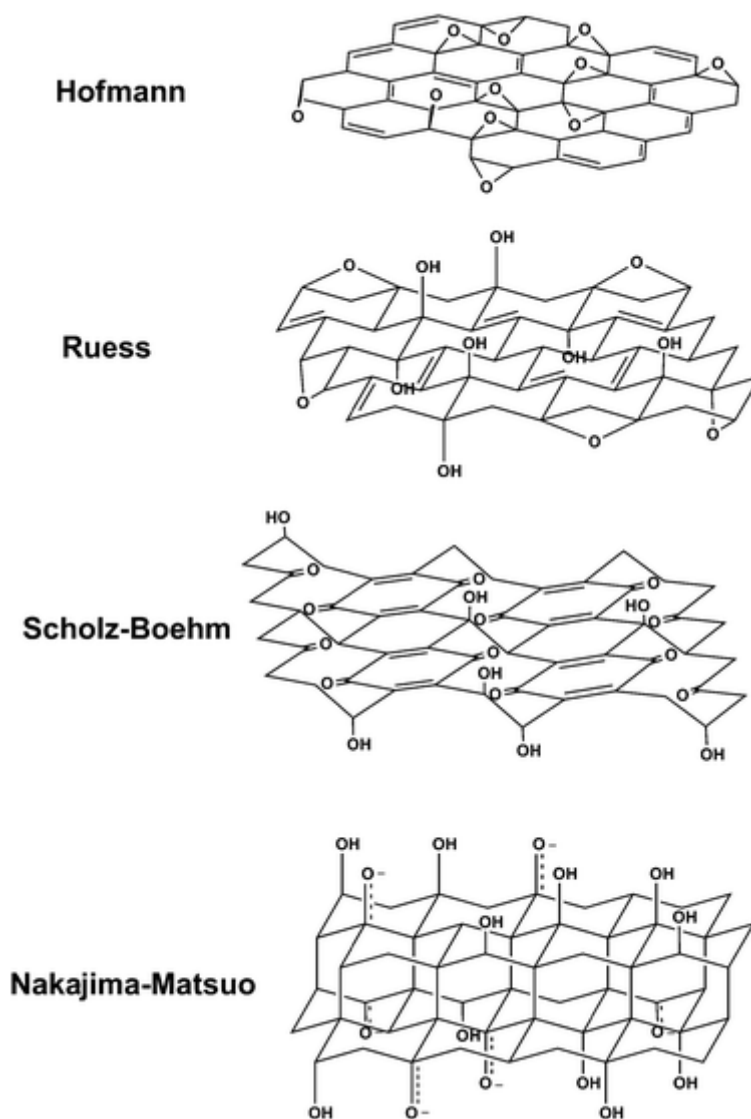


Рисунок 1.2 – Несколько ранних представлений о структуре оксида графита
(взято из источника [22])

В 1946 году Ruess предложил другую модель оксида графита, в которой гидроокисильные группы взаимодействовали с базальной плоскостью графита с учетом содержания водорода в ОГ [23]. Эта модель также изменила структуру

базальной плоскости в sp^3 гибридизованную систему, в отличие от sp^2 модели Hofmann и Holst. Ruess модель тоже предполагает повторяющиеся единицы, однако четверть циклогексанов содержит эпоксидные группы на позициях 1,3 и гидроксильную на 4 позиции. Эта структура была также поддержана Mermoux, на основании исследования подобной структуры poly(carbonmonofluoride), $(CF)_n$ [24], которая влечет за собой образование связей C–F через полную регибридизацию sp^2 плоскостей в графите к sp^3 циклогексональной структуре [25]. В 1969, Scholz и Boehm предложили модель, в которой были полностью удалены эпоксидные и эфирные группы [26].

Наиболее известная в настоящее время модель предложена Lerf и Klinowski (Рисунок 1.3) с привлечением данных твердотельного ядерно-магнитного резонанса.

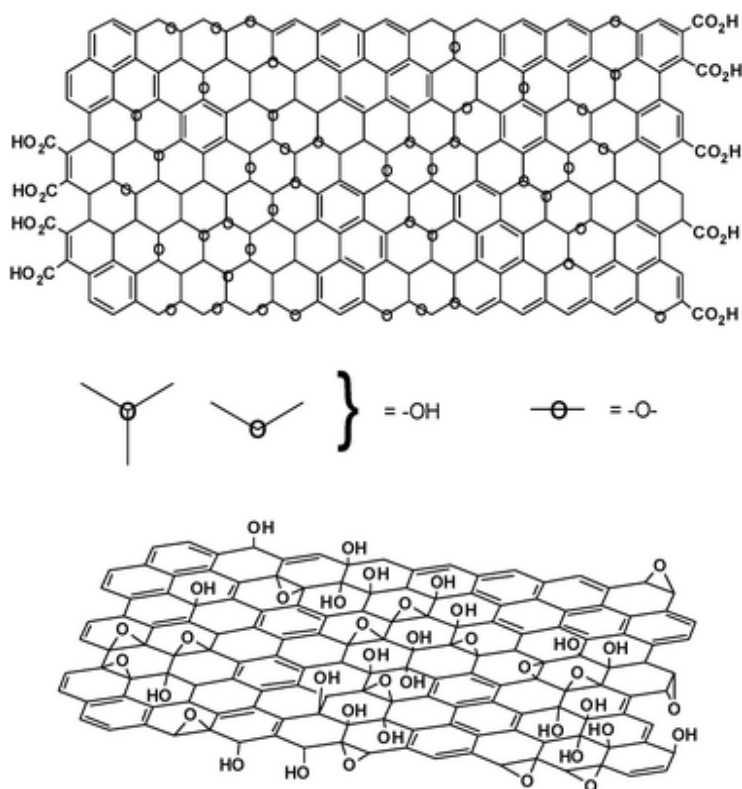


Рисунок 1.3 – Модели ОГ согласно Lerf и Klinowski, показывающие присутствие (верхняя взята из источника [27]) или отсутствие (взято из источника [28]) карбоновых кислот на периферии плоскостей ОГ

1.2.1.2. Восстановление ОГ

Оксид графита и оксид графена являются непроводящими материалами. Наличие функциональных групп также существенным образом ухудшает их механические и проводящие свойства. У продукта реакции восстановления ОГ есть несколько названий – восстановленный оксид графена, частично восстановленный оксид графена или просто графен. Как было сказано выше оксид графита содержит большое количество разнообразных функциональных групп, но остается уложенным в структуру схожую с графитом, хотя с более большим пространством между плоскостями (от 6 до 12 ангстрем в зависимости от глубины окисления и наличия влаги) из-за водной «интеркаляции», что значительно превышает межплоскостное расстояние в исходном графите (0.335 нм). Это существенным образом ослабляет ван-дер ваальсово притяжение между слоями. В следствие чего становится возможным получение стабильных водных суспензий наноллистов оксида графена, «покрытых» ксилородсодержащими функциональными группами, такими как гидроксильные ($-\text{OH}$) и эпоксидные ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). На краях листов присутствует также небольшое количество карбонильных ($\text{C}=\text{O}$) и карбоксильных (COOH) групп. Процесс восстановления оксида графена одна из важнейших реакций в наши дни из-за того, что свойства восстановленного оксида графена приближаются к таковым для графена. Таким образом, восстановление ОГ – это многообещающий способ массового производства графено-подобных материалов.

Химическое восстановление. С химической точки зрения ОГ является кислотой, и в качестве восстановителя можно использовать соединения, кислотность которых ниже кислотности ОГ. Так в литературе используют соединения от щелочей [29–35] до витамина С [30]. Наиболее широко используемый и впервые описанный в литературе – восстановление с помощью гидразина и его производных [31–35]. В то время как наиболее сильные восстановители могут реагировать с водой, гидразин моногидрат остается инертен, что делает его очень привлекательным для восстановления водных растворов оксида графита. При этом гидразин не восстанавливает гидроксильные группы на краях наноллистов. Восстановление же сильными восстановителями до сих пор остается трудно решимой задачей из-за побочных реакций с растворителями, наиболее часто

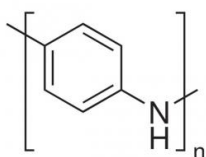
используемыми для диспергации оксида графена (например, с водой). Наиболее желаемой целью любого восстановления является получение графенового материала схожего с идеальным графеном полученным путем прямой эксфолиации или индивидуальных слоев графита. Если восстановления проходит в жидкой фазе, то восстановленные наноллисты с определенного момента начинают образовывать прочные агрегаты, которые невозможно разрушить ультразвуком.

1.2.2. Проводящие полимеры

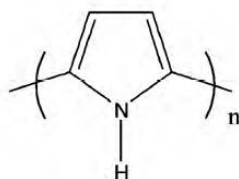
Среди материалов, используемых в суперконденсаторах заметное место занимают проводящие полимеры, такие как полианилин [36–41], полипиррол [42–46] и политиофен [27, 47–49] (рис. 1.4). Проводящие полимеры обладают высокой удельной емкостью, однако они не стабильны в процессах зарядки-разрядки. Теоретическое значение удельной емкости для полипиррола и политиофена равны 620 и 485 Ф/г [50].

Из них полипиррол обладает самой высокой удельной емкостью благодаря своей плотности, однако высокая плотность существенно ограничивает диффузионные процессы, поэтому для его допирования необходимо использовать ионы с малым эффективным радиусом. Также удельная емкость электродов на основе полипиррола резко падает с увеличением толщины электродного слоя.

Полианилин



Полипиррол



Политиофен

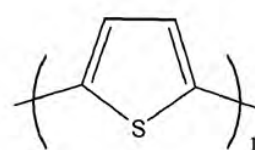


Рисунок 1.4 – Структурные формулы некоторых проводящих полимеров

Известно, что п-допированные производные полимеров этого класса обладают меньшей проводимостью по сравнению с р-допированными производными. По этой причине электроды из р-допированных производных

теофена имеют большую удельную емкость по сравнению с р-допированными производными [51].

В работе [52] подробно описан представитель класса органических полупроводников, электропроводящий полимер – полианилин (ПАНИ). Макромолекулы ПАНИ представляют собой чередование бензольных колец и атомов азота. При проведении химического или электрохимического окисления в ПАНИ образуются носители заряда – поляроны. Делокализация носителей заряда и повышение электропроводности происходит в результате стабилизации поляронов сильными кислотами. На рисунке 1.5 представлены различные формы полианилина в зависимости от состояния окисления и степени протонирования. Однако, этими формами не ограничивается многообразие полианилиновых молекул. ПАНИ также может образовывать комбинацию различных структур.

Ширина запрещенной зоны ПАНИ контролируемо меняется в диапазоне от 0.7 эВ до 4.0 эВ. Одновременно в широком диапазоне меняются электропроводность полимера, его оптические, магнитные и сорбционные свойства [52] (Таблица 1.1).

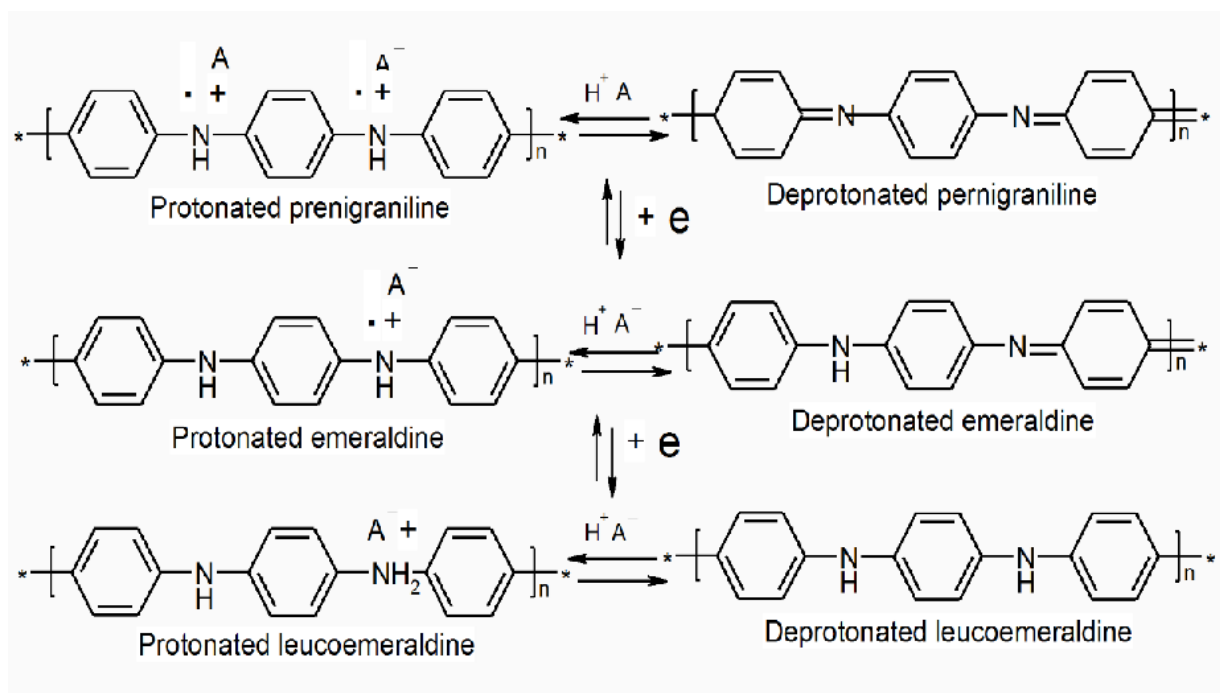


Рисунок 1.5 – Полианилин в различных состояниях окисления и протонирования кислотами. ($H^+ A^-$ – молекула кислоты). Взято из [52]

Таблица 1.1 Свойства различных форм полианилина [52]

Материал Свойства	Протонированный эмеральдин	Депротонированный эмеральдин	Лейко- эмеральдин
Электропроводность (Сим/см)	$10 - 10^1$	$10^{-8} - 10^{-10}$	$< 10^{-8}$
Содержание неспаренных спинов (Спин/г)	$10^{19} - 10^{20}$	10^{16}	10^{16}
Поглощение в оптическом спектр (λ_{max} , нм)	400;>800	380;600	380
Взаимодействие с водой	гидрофильный	гидрофобный	гидрофобный

Наиболее распространёнными способами получения ПАНИ являются реакции окислительной и электрохимической полимеризации. В случае окислительной химической полимеризации условия синтеза влияют как на скорость реакции, так и определяют структуру и соответственно свойства получаемого продукта.

1.2.3. Композиты ПАНИ-ОГ

Композит ПАНИ с углеродными наноматериалами наследует лучшие качества, присущие его составляющим. Так для композита ПАНИ с углеродными нановолокнами величина удельной емкости составила 264 Ф/г [53], с одностенными нанотрубками – 350–485 Ф/г [54–56], с многостенными нанотрубками – 322–606 Ф/г [57–58]. Что касается композитов ПАНИ с оксидом графена (ОГ) или восстановленным оксидом графена (ВОГ), то ситуация здесь еще более оптимистичная – в литературе приводятся значения от 210 до 1130 Ф/г [59–71]. Определяющими факторами для использования именно ВОГ в качестве углеродной матрицы композитов с ПАНИ является низкая стоимость обеих компонент, возможность производства в существенных количествах и удобство работы с этим материалом.

1.2.4. Проводимость ОГ

Электрические свойства тонких пленок ОГ изучались в работах [72, 73]. Установлено, что пленки GO, высушенные в атмосфере Ar являются изоляторами с проводимостью менее 10^{-7} См / см. В работе [72]. были измерены вольт-амперные характеристики тонких пленок ОГ и установлено, что эти характеристики имеют нелинейные формы. После химического восстановления ОГ, ток через пленку увеличивался более чем на три порядка. В работе [73], восстановленные химически пленки ОГ были использованы в качестве датчиков, проводимость которых резко возрастает в парах полярных растворителях, таких как ацетон, HCN и динитротолуол. В работах [74], было сообщено о влиянии влажности на электропроводящие свойства ОГ.

1.2.5. Исследование материалов методом РФЭС

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), также известная как электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), основана на анализе энергетического распределения фотоэлектронов, эмитированных с поверхности вещества при его облучении рентгеновскими квантами. В результате облучения из образца вылетают электроны, энергии которых меньше энергии их связи с твердым телом. В 1967 г. увидела свет монография группы шведских ученых под руководством К.Зигбана, в которой были систематизированы результаты их 10-летней работы по созданию нового метода и его применения для решения различных задач из многих областей химии и физики [75]. Авторам удалось показать, что при помощи сконструированного ими прибора можно получить спектр фотоэлектронов, возникающих при облучении вещества рентгеновскими квантами. Разрешающая способность их спектрометра оказалась достаточной, чтобы полученные спектры несли новую информацию, которую нелегко получить другими методами.

Наиболее лёгкими для интерпретации, и, как считали авторы, наиболее важными для изучения химической связи оказались спектры фотоэлектронов внутренних (оставных) уровней. Было установлено, что внутренние уровни элементов чувствительны к тому, в каком окружении находится данный элемент, а

интенсивности фотоэлектронных линий пропорциональны содержанию элемента в веществе. Поэтому для обозначения метода был предложен термин ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа).

Положение фотоэлектронных линий. Калибровка. Основное уравнение фотоэффекта было сформулировано Эйнштейном

$$h\nu = E_{(f)} + E_{kin} - E_{(i)}, \quad (1.2)$$

где $h\nu$ – энергия фотона, $E_{(i)}$ – начальная энергия системы, $E_{(f)}$ – конечная энергия системы, E_{kin} – кинетическая энергия выбитого электрона.

Разрешение современных фотоэлектронных спектрометров с рентгеновским возбуждением не позволяет определить энергии вращательных и колебательных возбуждений, возникающих при фотопроцессе. Энергия отдачи атомов при поглощении рентгеновских квантов с энергией до 2000 эВ, обычно используемых в РФЭС, оказалось небольшой [75]. Поэтому $E_{(f)} - E_{(i)} = E_{b(k)}$, где $E_{b(k)}$ – энергия связи электрона на k-уровне, т.е. энергия, необходимая для перевода электрона с k-уровня на бесконечность с нулевой кинетической энергией. В случае использования РФ-спектров твердого тела на измеряемую величину кинетической энергии влияет разность потенциалов, возникающая вследствие разности работ выхода электрона из материала спектрометра и образца. Удобнее поэтому определить не $E_{b(k)}$, а $E_b^F(k)$ – энергию, необходимую для перевода электрона на уровень Ферми спектрометра, которая связана с кинетической энергией следующим соотношением

$$E_b^F(k) = h\nu - E_{kin} - \varphi \quad (1.3)$$

где φ – работа выхода электрона из материала спектрометра, т.е. величина, которая не зависит от образца. Это уравнение можно применить, когда образец является хорошим проводником и находится в электрическом контакте со спектрометром. Для других образцов (полупроводников, диэлектриков, металлов, покрытых непроводящими окислами или адсорбированными веществами), не имеющие хорошего контакта со спектрометром, величина работы выхода становится менее определённой. При интенсивном рентгеновском облучении на поверхности

непроводящих образцов может возникнуть поверхностный заряд, потенциал которого может также изменить кинетическую энергию вылетевшего электрона. Поскольку часто исследуемый образец состоит из многих частиц всевозможных форм и размеров, то не ясно также, что такое уровень Ферми этого образца, т.е. некий средний уровень для всех частиц, с которыми должен совмещаться уровень Ферми спектрометра.

Для получения значения $E_b(k)$ какого-нибудь элемента в различных веществах, которые можно было бы сравнивать между собой, применяется метод калибровки спектров.

Вопрос калибровки РФ-спектров представляется сложным и далеким от своего окончательного решения. Очевидно, что к калибровочному веществу должны предъявляться следующие требования: 1) оно должно быть устойчиво, чтобы получались воспроизводимые результаты в течение некоторого (как можно большего) времени; 2) оно не должно взаимодействовать с веществом, которое изучается; 3) оно должно находиться в контакте с исследуемым веществом и либо компенсировать зарядку образца, либо заряжаться так же, как и образец; 4) оно должно иметь достаточно узкую и интенсивную РФ-линию.

Однако, заранее не очевидно, удовлетворяет ли то или иное калибровочное вещество этим условиям. Наиболее популярные методы калибровки:

1. Калибровка по $C1s$ – линии от слоя углеводов, адсорбированных на поверхности образца, применяется наиболее широко, и, как подчеркивается в работах, во многих случаях дает воспроизводимость результатов не хуже (или даже лучше), чем при других способах калибровки. Достоинством этого способа является то, что нанесение калибровочного вещества не требует специальных дополнительных усилий – слой углеводов всегда присутствует на поверхности образца вплоть до высокого вакуума, если не произведена специальная очистка, не требуется расхода дополнительного часто дорогостоящего вещества. Недостатки: а) этот способ не может быть применен при экспериментах с высокочистыми веществами (не существенно при работе с химическими объектами), б) углеводороды, содержащиеся в поверхностном слое, могут химически взаимодействовать с некоторыми исследуемыми веществами, в) природа углеводородного покрытия недостаточно ясна. Однако, при калибровке по

углеводородным загрязнением удалось установить наиболее общие закономерности в величинах E_b , а именно – зависимость от степени окисления, аддитивный характер сдвигов E_b , корреляции E_b с эффективным зарядом атома, рассчитанным различными способами [75, 76].

2. В некоторых случаях можно использовать часть образца (или даже соединения) как внутренний стандарт. Ясно, что применение этого метода не может быть широким. Но иногда при сравнении спектров ряда веществ с неизменяемой частью можно избежать всех недостатков, связанных с внешним стандартом.

В большинстве случаев исследователей интересует не само значение величины E_b , физический смысл которой, как уже отмечалось, до сих пор часто оказывается неясны, а изменение E_b для одного того же элемента в разных соединениях. Уже в работе [75] было показано, что сдвиг внутренних уровней какого-нибудь элемента в сторону больших энергий связи тем больше, степень окисления этого элемента. Было также установлено, что сдвиг внутренних уровней переходных металлов составляет примерно 1 эВ при изменении степени окисления на одну единицу. Однако, такая закономерность выполняется строго лишь в случае аналогичных ближайших соседей. Если ближайшее окружение атома в одной степени окисления меняется при переходе от одного вещества в другому, то расположение фотоэлектронного пика от этого атома также может измениться. Такой эффект объясняется тем, что эффективный заряд атома, которых фактически и определяет, например, в рамках рассматриваемой в [75] ионной модели, положение энергетических уровней, зависит не только от степени окисления, но и от электроотрицательности ближайшего окружения. Был установлен целый ряд причин отклонения от симбатной связи ΔE_b и эффективного заряда. Таковыми причинами в случае твердого тела является различная энергия релаксации в разных веществах, матричный эффект и др. Однако, в большинстве случаев при изучении ряда соединения с аналогичными свойствами все закономерности изменения ΔE_b , отмеченные в [75, 76] остаются основной определения состояния элементов методом РФЭС.

Количественный анализ. Другим источником информации, помимо положения фотоэлектронных линий, является их интенсивность, которая как оказалось, пропорциональна содержанию элемента в исследуемом образце. На

принципиальную возможность применения РФЭС для количественного анализа указывается уже в монографии Зигбана [75].

С проблемой анализа методом РФЭС тесно связан вопрос об эффективной глубине выхода фотоэлектронном. Из работ, связанных с определением толщины слоя вещества, анализируемого этим методом, следует отметить работу [75], где впервые показано, что несколько молекулярных слоев бром-стеариновой кислоты, нанесенных на поверхность, существенно уменьшают интенсивность выхода фотоэлектронов из образца. Было также установлено, что глубина свободного выхода фотоэлектронов зависит от их кинетической энергии, согласно уравнению

$$\Lambda(E) = k * E^n, \quad (1.4)$$

где k – постоянная, зависящая от свойства вещества, $n = 0,5 \pm 0,1$. Было показано, что для Al_2O_3 величина Λ при энергии фотоэлектронная 1389 эВ равна 13 Å.

Таким образом, при проведении количественного анализа методом РФЭС нужно знать, является ли распределение элементов по объему образца однородным. В противном случае можно говорить лишь о соотношении элементов в поверхностном слое. Существует также много других факторов, влияющих на интенсивность фотоэлектронных линий.

В работе [75] показано, что вклад электронов отдельных атомных подуровней в полное сечение фотоэффекта для элемента сильно зависит от энергии излучения.

Приведем формулу для интенсивности I_i фотоэлектронной линии от массивного образца, взятую из работы Нефедова [77]:

$$I_i = A \cdot B \cdot \frac{\sigma_i(E_{kin})}{4\pi} \cdot \left\{ \left[1 + \frac{1}{2\beta(E_{kin})} \right] \cdot (3/2 \sin^2 \theta - 1) \right\} \times \lambda_i(E_{kin}) \left[\exp\left(-\frac{d}{\lambda_i}\right) \right] \cdot \sqrt{E/E_{kin}} \cdot R_3, \quad (1.5)$$

где A – аппаратная постоянная, B – относительная концентрация исследуемых атомов в образце, $\sigma_i(E_{kin})$ – парциальной сечений ионизации для уровня i , θ – угол между падающим ионизирующим лучом и направлением фотоэлектрона, $\beta(E_{kin})$ – параметр асимметрии, $\lambda_i(E_{kin})$ и $\lambda'_i(E_{kin})$ – длина свободного пробега фотоэлектрона с начальной энергией E_{kin} в образце и слое загрязнений, соответственно, d – толщина

слоя загрязнения, $\sqrt{E/E_{kin}}$ – поправочный коэффициент, связанный с величиной замедляющего поля, R_3 – фактор, учитывающий многоэлектронные процессы. Отметим, что при прочих равных условиях слой покрытия толщиной d ослабляет I – фотоэлектронную линию в $\exp[-d/\lambda_i]$ раз.

В настоящее время для оценки содержания элемента (C_x) в приповерхностном слое твердого тела используется следующее приближение:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i}, \quad (1.6)$$

где I – интегральная интенсивность фотоэлектронной линии, S – коэффициент элементной чувствительности.

Химические сдвиги для атомов углерода. На сегодняшний день экспериментальные данные по значениям энергий связи элементов в различных органических и неорганических химических соединениях объединены в справочной литературе [79–82].

Изменение энергии связи уровня $1s$ углерода в зависимости от химического окружения удобно рассмотреть на примере образования связей с кислородом.

Образование химической связи атома углерода с атомом кислорода приводит к сдвигу $E_{св}$ уровня $C1s$ в сторону более высоких энергий связи примерно на 1,5 эВ в расчете на одну связь C–O. Так для двойной связи с кислородом сдвиг составляет 3 эВ, а для карбоксильной 4,5 эВ. Вторичный сдвиг, обусловленный соседством атома углерода с атомом углерода, связанного с кислородом гораздо меньше, и не превышает 0,7 эВ.

Вторичная структура РФ спектра. Вопрос, который всегда возникает при исследовании новых углеродных материалов, состоит в том, какие связи реализованы в структуре, и каково соотношение связей sp^2 и sp^3 типа. Рентгеновская фотоэлектронная эмиссия, является одним из методов, который активно используют для исследования гибридизации атомных орбиталей углерода.

Характерные отличительные особенности sp^2 и sp^3 типов связей углерода на различных участках спектров РФЭС (валентная зона, спектр плазменных потерь, Оже-пик) достаточно хорошо изучены, детальный их анализ приведен в обзорной работе [83].

1.2.6. Постановка задачи

На основе обзора прочитанной литературы можно сделать вывод, что наиболее легко осуществимый способ сделать суперконденсатор с высокой удельной емкостью используя композиционный материал из полианилина с восстановленным оксидом графена. ПАНИ выделяется из проводящих полимеров прежде всего высокой проводимостью, доступностью, простотой и безопасностью синтеза. Нам представлялось интересным проводить отработку и оптимизацию степени восстановления оксида графена в композите ПАНИ-ОГ с учетом перспективы его использования в качестве электрода суперконденсатора. Собственная проводимость оксида графена, ее зависимость от степени восстановления, от условий хранения, от обработки электролитом также должны быть изучены, если композит ПАНИ-ОГ рассматривать как материал электрода СК. Очевидно, что, работая в обозначенном направлении, невозможно заранее предусмотреть все проблемы, которые могут возникнуть при создании высокоэффективного СК. Несмотря на то, что система ПАНИ-ОГ уже была достаточно изучена, можно думать, что ее систематическое изучение с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволит установить новые, ранее неизвестные сведения состоянии как ПАНИ, так и ОГ, а также их превращениях при получении композита и, возможно, в ходе электрохимических испытаний.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Материалы и объекты исследования

2.1.1. Полианилин

Полианилин – проводящий полимер (рисунок 1.5). Степень окисления полианилина может варьироваться, давая полностью восстановленную (лейкоэмеральдиновую), полуокисленную (эмеральдиновую) и полностью окисленную (пернигранилиновую) форму. Лейкоэмеральдин состоит только из фениленаминовых звеньев, а пернигранилин содержит максимальное количество хиноидииминных фрагментов. Также возможно образование форм полианилина, представляющих комбинацию перечисленных форм.

В данной работе формирование полианилина происходило «in-situ», т.е. на поверхности углеродного материала, погруженного в полимеризационный раствор. Подробно процесс полимеризации описан ниже, в части 2.1.3.

2.1.2. Графеновые материалы

Графен обладает высокой удельной поверхностью и высокой проводимостью. Препятствием на пути использования его в качестве электродного материала СК является его термодинамическая нестабильность как двумерного объекта и сильное ван-дер-ваальсово притяжение между нанолитами графена. Таким образом, для применения в качестве электродов СК требуется создание трехмерного графенового материала. Для создания такого материала нет необходимости отталкиваться от «чистого» графена. Одним из наиболее перспективных способов получения такого графена в относительно больших количествах является восстановление оксида графена.

Общая схема получения графенового материала включала несколько стадий: окисление природного графита, последующий перевод оксида графита в наноразмерное состояние и восстановление оксида графена. Далее подробно рассмотрены все этапы синтеза.

2.1.2.1. Синтез оксида графита

Оксид графита получали модифицированным методом Хаммерса [14]. В колбу с тефлоновой мешалкой и термометром помещали 20г порошкообразного оксида графита и 650 мл концентрированной H_2SO_4 , при перемешивании прибавляли 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревали на водяной бане ($45\text{ }^\circ\text{C}$) до появления синей окраски бисульфата графита, охлаждали до $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ и порциями, медленно в течении 5ч прибавляли 72г KMnO_4 , поддерживая температуру ниже $20\text{ }^\circ\text{C}$. По окончании прибавления смесь нагревали до $40\text{ }^\circ\text{C}$, перемешивали до пастообразного состояния и оставляли на 24 часа, вновь охлаждали до $10\text{--}15\text{ }^\circ\text{C}$ и при постоянном перемешивании порциями прибавляли 120 мл воды, поддерживая температуру ниже $50\text{ }^\circ\text{C}$. После выдерживания смеси при $45\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1ч, при охлаждении прибавляли еще 1л воды. Полученную суспензию выливали в сосуд емкостью 3л и медленно (происходит вспенивание) при перемешивании приливали 70 мл 28%-ной H_2O_2 (суспензия становится ярко-желтого цвета). Еще теплую смесь центрифугировали (5400 об/мин, 6000 g), осадок суспендировали в 3%-ном растворе HCl (2л) и снова центрифугировали. Операцию повторяли 4–5 раз. Далее оксид графита разбавляли дистиллированной водой до 25л и промывали декантацией до pH промывных вод >4.0 и до отсутствия в них ионов SO_4^{2-} и Cl^- . Межплоскостное расстояние между графеновыми слоями составляет от 0,7 до 1,2 нм, что существенно выше чем в графите.

Пленки оксида графита для взрывной эксфолиации готовили путем осаждения из водных суспензий. Для получения пленки суспензию выливали в чашку Петри, имеющую плоское дно и высушивали на воздухе при $70\text{--}75\text{ }^\circ\text{C}$. Отделение пленок от стеклянных подложек проводили механически.

Перевод оксида графита в наноразмерное состояние проводили по методике, описанной в работе [84]. 300 мг порошка оксида графита смешивали с 400 мл воды, полученную смесь обрабатывали в течение 2–6 часов в ультразвуковой ванне и затем центрифугировали в течение 15–30 минут при 3000 g. Центрифугирование необходимо для того, чтобы осадить многослойные частицы.

Получение графенового материала ГМ1. Пленку ОГ, площадью около 1 см^2 , помещали в глубокий кварцевый сосуд, на открытую часть которого устанавливали

фильтр из хлопчатобумажной ткани, предназначенный для улавливания продуктов взрыва. Затем кварцевый сосуд помещали в микроволновую печь (2450 мГц, 900 Вт) и проводили нагрев до момента взрыва, после чего нагрев прекращали. Затем собирали полученный продукт (ВОГ) в виде рыхлого порошка. ОГ и продукт взрыва – ВОГ можно видеть на рисунке. Полученный таким образом образец будем далее называть как ГМ1 (Рисунок 2.1).

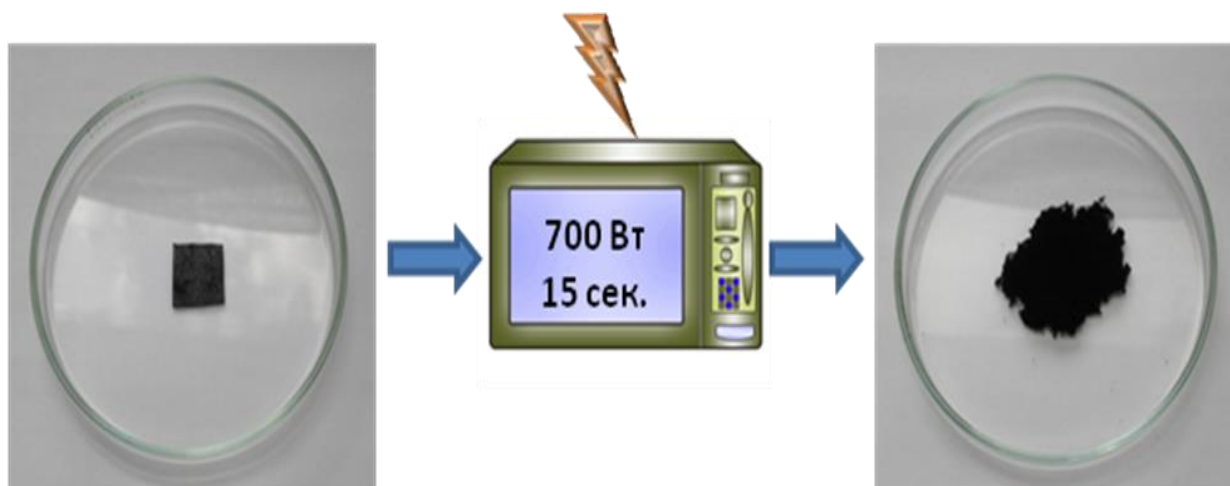


Рисунок 2.1 – Пленка ОГ до обработки в СВЧ-печи и продукт взрыва – ГМ1

Процедура получения другого графенового материала (ГМ2) включала нескольких стадий: на первой стадии высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) интеркалировали при комнатной температуре жидким ClF_3 ; на второй стадии продукт интеркаляции графита (ПИГ) подвергали быстрому нагреву до взрыва. Первую стадию проводили по аналогии с методикой, описанной в работе [85]. В тефлоновый реактор (материал Ф4МБ) помещали образец ВОПГ (110 мг), который заполняли газообразным ClF_3 , постепенно поднимая давление от 0 до 1.5 атмосферы в течение 4 часов с последующим выдержкой при этом давлении 2 часа. Затем газ конденсировали при температуре -196°C и выдерживали образец в жидком ClF_3 8 суток при комнатной температуре. ПИГ представлял собой слоистый материал золотистого цвета, объем которого в атмосфере ClF_3 в 70–100 раз превышал объем исходного образца ВОПГ. Вес образца в результате интеркаляции увеличился до 190 мг. Для эксфолиации ПИГ загружали в длинную кварцевую ампулу, которую затем вводили в отверстие муфельной печи нагретой до $T = 750^\circ\text{C}$ на 10–20 сек. В результате взрыва ПИГ превращался в порошок черного цвета. Выход ГМ2 составлял около 70% от загруженного графита.

Суспензии ГМ готовили диспергированием материала в водном растворе поверхностно активного вещества (ПАВ) додецилбензолсульфоната натрия с помощью ультразвука (ультразвуковой диспергатор УЗДН-1, частота 35 КГц, мощность 500 Вт, время обработки 30 мин) с последующим ультрацентрифугированием (10000 g, 30 мин).

2.1.3. Синтез углерод-полимерных композитов

Синтез композитов проводили окислительной полимеризацией анилина в присутствии углеродного материала. Рассчитанное количество сульфат анилина и выбранный углеродный материал смешивали с дистиллированной водой и обрабатывали ультразвуком. Добавляли концентрированную серную кислоту до значения рН реакционной смеси не выше 2. Затем смесь охлаждали на ледяной бане до -2°C . При постоянной температуре не выше 0°C по каплям вводили водный раствор персульфата аммония (в эквимольном соотношении с анилином) и серной кислоты. Реакцию проводили в течение 4 часов со средней скоростью добавления персульфата аммония 2–3 капли в минуту. Реакционную смесь оставляли на ночь. Полученную суспензию многократно центрифугировали и промывали образовавшийся осадок дистиллированной водой, изопропиловым спиртом и ацетоном. Далее подвергали принудительному фильтрованию через мембрану РТФЕ с размером пор 200 нм на установке вакуумной фильтрации «ПВФ-47 БН» для удаления низкомолекулярного ПАНИ. Для фильтрации использовали поочередно также 3 растворителя – дистиллированная вода, ацетон и изопропиловый спирт. Далее порошок сушили при 60°C в течении 24 часов. В итоге композит представлял собой порошок черного цвета с фиолетовым отливом.

2.1.4. Пакетная сборка опытных образцов СК

Изготовление электродов. Для нанесения электродной массы применяли следующую методику – к 90 весовым % полученного композита добавляли 10 весовых % сополимера поливинилиденфторид-гексафторпропилен (ПВДФ-ГФП) в качестве связующего агента. В стеклянную емкость, содержащую 1мл N-

метилпирролидона (растворитель для ПВДФ-ГФП) вводили 20 мг ПВДФ-ГФП и обрабатывали в ультразвуковой ванне до полного растворения полимера. В образовавшийся раствор добавляли мг композита и обрабатывали 15 минут в УЗ-ванне. Полученную массу наносили на предварительно подготовленные и взвешенные стеклоуглеродные пластины (марки СУ-2000) размером 1×1 см (рис. 2.2). Полученный электрод сушили на воздухе при 60 °С в течение суток. Затем пластину с нанесённым электродом вновь взвешивали для получения массы электрода.

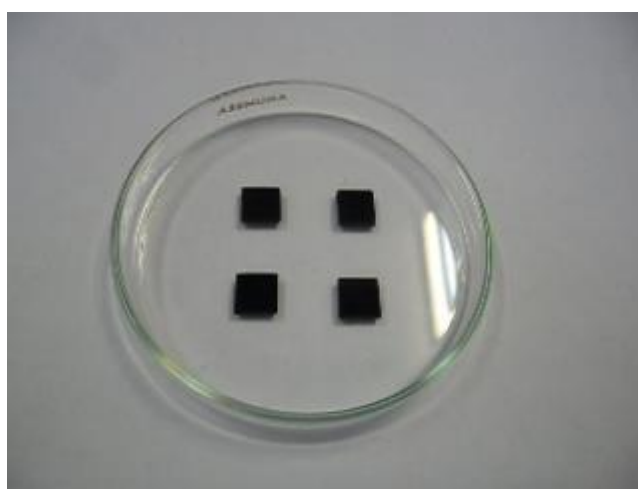


Рисунок 2.2 – Электроды с нанесенной электродной массой

На рисунке 2.3 представлена фотография макетов ячейки и схема сборки. Сам пакет представлял из себя алюминиевую фольгу, покрытую с обеих сторон полимерами. Токосъемник – стеклоуглерод. В качестве контактов были использованы медные пластины. Сборку суперконденсаторов, в которых в качестве электролита использовали 30% водный раствор H_2SO_4 , проводили в мягком корпусе, типа «пакет». Это необходимо для исключения коррозионных процессов, которые могут иметь место при сборке в металлических корпусах. Такой СК представляет собой квадратный пакет из фольгированной пленки, внутрь которого помещается начинка СК и выведены 2 медных контакта. Начинка состояла из двух пластин стеклоуглерода (марки СУ-2000) размерами 1×1 см, на которые нанесен слой электродной массы. Высушенную электродную массу перед сборкой СК пропитывали 30% водным раствором H_2SO_4 , далее между пластинами помещали

слой сепаратора (Nafion® 212). Размер сепаратора на 1 мм превышал размеры электродных пластин, чтобы исключить возможность замыкания электродов. Таким образом, собранная начинка помещалась в пакет. Кромки пакета запаивали с помощью настольного запайщика пакетов CNT-200 и для плотного контакта между электродами пакет обжимали с помощью зажимов.

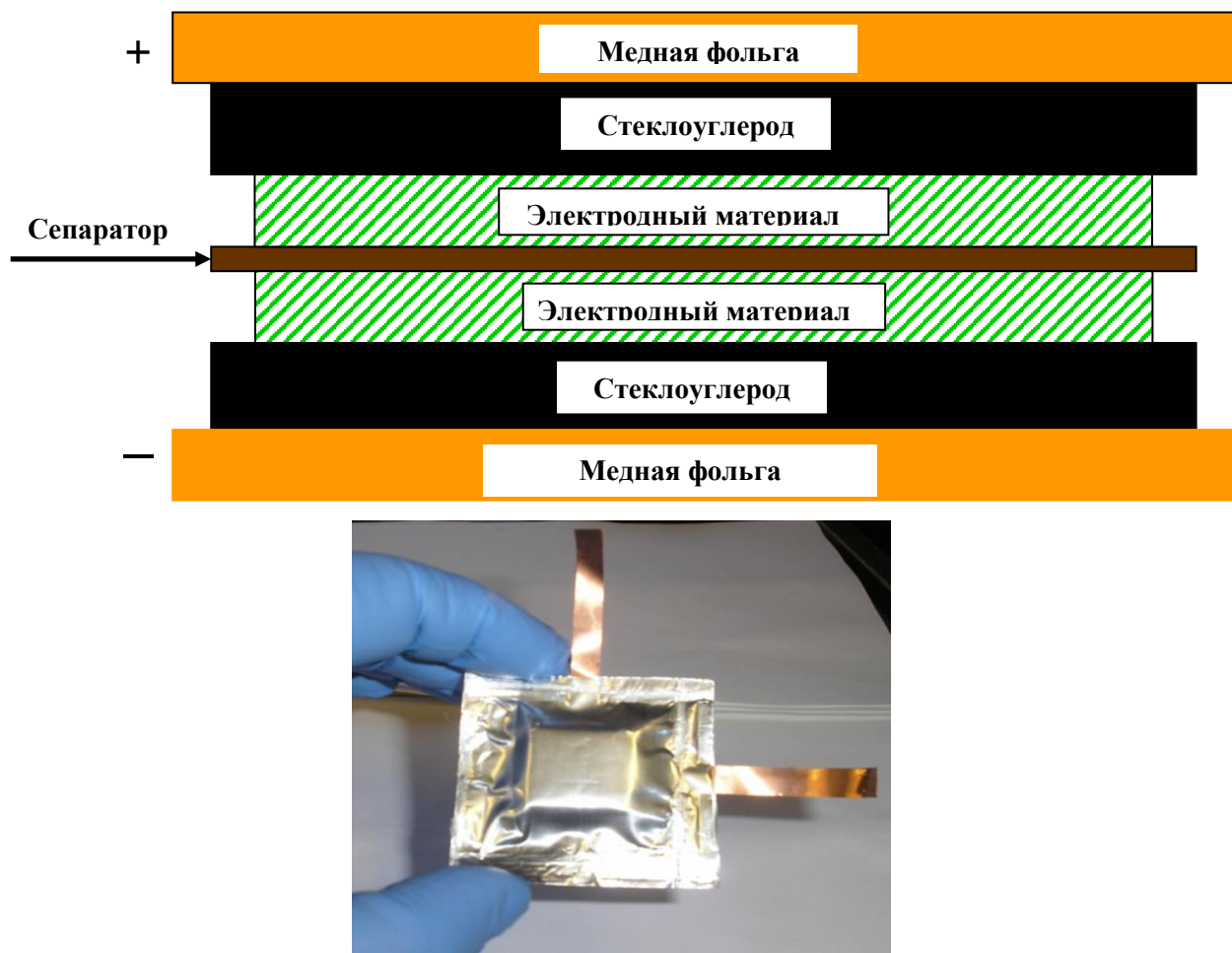


Рисунок 2.4 – Опытный образец СК и схема сборки СК в разрезе

Нанесение электродов из ПАНИ. Нанесение ПАНИ проводили аэрографом из раствора ПАНИ в N–метилпиrolлидоне.

При изготовлении суперконденсатора в качестве подложки или токосъемника использовали пластины стеклоуглерода, прессованного терморасширенного графита, фольгу меди или никеля размером 1x5 см. Лабораторный образец суперконденсатора состоял из двух подложек с нанесенным слоем ПАНИ толщиной от 0.3 до 5 мкм, на один из которых также наносили слой ОГ (0.3 – 1.0 мкм). Перед

испытанием электроды смачивали электролитом (1М H₂SO₄) и соединяли таким образом, чтобы слой ОГ находился между слоями ПАНИ, а контакты (открытая часть подложки) были на противоположных концах сборки.

2.2. Методы исследования

2.2.1 Определение состава газов при взрыве

Для определения состава газов, выделяющихся при взрыве, образцы ГМ1 и ГМ2 помещали в кварцевый сосуд с вакуумным краном, через который проводили откачку до давления 3×10^{-7} Торр. После откачки сосуд с образцом помещали в микроволновую или муфельную печь и нагревали до взрыва. После охлаждения до комнатной температуры сосуд соединяли через вакуумный кран с системой напуска масс-спектрометра для проведения анализа.

Анализ состава газов, выделяемых образцами при взрыве в вакууме, осуществляли с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Ионизацию газа проводили пучком электронов с энергией 70 эВ. Масс-спектры регистрировали в интервале $1 \leq m/z \leq 105$, где m – атомная масса, z – заряд иона.

Для определения содержания С, Н и О использовали анализатор “Elementar Vario Cube”.

2.2.2. ИК-, КР-спектроскопии

ИК спектры измеряли с помощью Фурье – спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100, оснащенного приставкой ATR с германиевой призмой в диапазоне 4000–670 см⁻¹. Сухие образцы (в виде порошков или пленок на кварце) помещали на призму приставки и прижимали с помощью механического прижимного устройства.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждали лазерным излучением с $\lambda = 976$ нм и регистрировали с помощью прибора NXT FT-Raman 9650 или излучением с $\lambda = 514.5$ нм и регистрировали с помощью прибора T64000 (Horiba Jobin Yvon).

2.2.3. Оптические спектры

Оптические спектры поглощения суспензий многослойных графенов получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC UV-Vis-NIR Scanning Spectrophotometer в спектральном диапазоне 200–1400 нм.

2.2.4. Удельная поверхность, порометрия

Определение удельной поверхности образцов проводили по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Corp.).

Для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств был использован метод эталонной контактной порометрии МЭКП [86, 87], который позволяет исследовать пористую структуру в максимально широком диапазоне радиусов пор от 1 до $3 \cdot 10^5$ нм.

2.2.5. Термогравиметрия

Термогравиметрический анализ выполняли на синхронном термическом анализаторе STA 409C Luxx, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos, NETZSCH (Германия, 2006 г.)

2.2.6. Сканирующая электронная микроскопия

Для морфологического анализа образцов использовали сканирующий электронный микроскоп. СЭМ-изображения были получены на микроскопе JSM-6700F фирмы JEOL (Япония) при напряжении 15 кВ, а также на приборе Zeiss Leo Supra 25.

Образцы для СЭМ готовили следующим образом, на подложку из монокристаллического кремния размером 1 см^2 наносили каплю суспензии ВОГ, ПАНИ и композитов ПАНИ–ОГ в N–метилпирролидоне и сушили в сушильном шкафу при температуре не выше 60°C , чтобы избежать термического воздействия на образцы.

2.2.7. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия РФЭС

Фотоэлектронные спектры регистрировали на установках PHI 5500 ESCA и Versa Probe II, ULVAC-PHI, и Quantera SXI. На PHI 5500 использовали или

немонохроматическое Mg $K\alpha$ излучение ($h\nu=1253,6$ eV), или монохроматическое Al $K\alpha$ излучением ($h\nu=1486,6$ eV). На приборах Versa Probe II и Quanter SXI только монохроматическое Al $K\alpha$. Также была использована. Остаточное давление при съемке в рабочей камере спектрометров не превышало 1×10^{-8} Торр.

Все порошковые образцы для исследования были впрессованы в индиевую фольгу тонким сплошным слоем. Диаметр области анализа как правило составлял 1,1 мм, в случае, когда невозможно было найти точку без сигнала от подложки переходили на 600 мкм для установки PHI 5500. И 100 мкм в случае использования Versa Probe II или Quanter SXI.

Обзорные спектры и участок 270–350 eV включающий C1s и спектр плазменных потерь, снимали при энергии пропускания 93,9 эВ при шаге 0,8 эВ, спектры C1s высокого разрешения снимали при энергии пропускания 11,75 eV и шаге 0,1 эВ. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало 7×10^{-8} Па. Обработку спектров C1s проводили аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов.

Метод РФЭС является поверхностно чувствительным методом, поэтому хорошо подходит для изучения приповерхностного состава пленок оксида графена. Поверхностную чувствительность метода можно регулировать путем изменения угла между плоскостью исследуемого образца и направлением выхода анализируемых фотоэлектронов [88, 89].

2.2.8. Ресурсные испытания

Ресурсные испытания образцов СК выполнялись на компьютеризированном стенде «Заряд-8К» в гальваностатическом режиме (Рисунок 2.5).

Измерение зарядно-разрядных характеристик было проведено в электрохимической трехкамерной стеклянной ячейке в атмосфере воздуха при комнатной температуре (21–22°C) в 1 молярном водном растворе H₂SO₄. Измерения проводили на потенциостате Р-8S (ООО «Элинс»).



Рисунок 2.5 – Компьютеризированный стенд «Заряд 8К»

Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Вспомогательным электродом служила стеклоуглеродная пластина (марки СУ-2000), электродом сравнения – хлорсеребряный электрод (ЭСр-10103).

Проводимость исследуемых образцов (как пленок, так и спрессованных таблеток) измеряли стандартным 4-х контактным способом с использованием автоматизированной установки для регистрации сопротивления и температуры [90].

ГЛАВА 3 СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ОКСИДА ГРАФИТА И ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ТРИФТОРИДОМ ХЛОРА

Существующая в настоящее время острая потребность в разработке пористого материала с малым удельным весом, высокими значениями проводимости и удельной поверхности связана с развитием солнечной энергетики и производством суперконденсаторов. Идеальным кандидатом на эту роль является 3D графен (пенографен), который получают высокотемпературной обработкой пенометаллов парами углеводородов с последующим удалением металлической основы [91–102]. К сожалению, это достаточно дорогой материал, для получения которого требуется специальное CVD-оборудование. По этой причине активно исследуются другие более простые в изготовлении материалы, которые по своим свойствам, как предполагают, будут приближаться к свойствам пенографена. В ряду таких материалов находятся материал, который образуется при взрывной эксфолиации оксида графита [103–105], а также группа материалов, которые можно получить путем термической эксфолиации графитов, интеркалированных реакционно-способными молекулами [106–108].

В настоящей главе приведены данные о сравнительном исследовании графеновых материалов, образующихся при взрывной эксфолиации оксида графита (ГМ1) и графита, интеркалированного трифторидом хлора ClF_3 (ГМ2). Подробная методика получения описана в Главе 2. Особый технологический интерес представляло изучение состава газов, которые образуются при взрыве и, возможно, представляют опасность при попадании в дыхательные пути.

3.1. Морфология ГМ

Морфология графеновых материалов, которая характеризуется размером и формой чешуек, была изучена сканирующей электронной микроскопией. СЭМ изображения поверхности пленок ГМ1 и ГМ2 приведены на рисунке 3.1. Как видно, материалы имеют различную морфологию, которая определяется методом получения материала. Если линейные размеры чешуек обоих материалов

составляют несколько микрометров, то размер чешуек в ГМ1 много больше. ГМ1 состоит из чешуек, содержащих много графеновых листов, причем листы сильно дефектны и имеют неровные края. ГМ2 состоит из чешуек с меньшим количеством графеновых листов, на что указывает прозрачность некоторых чешуек; края чешуек ровные и менее дефектны. Такая морфология ГМ1 позволяет получить большую удельную поверхность и объем пор по сравнению с ГМ2 (см. ниже, таблица 3.3).

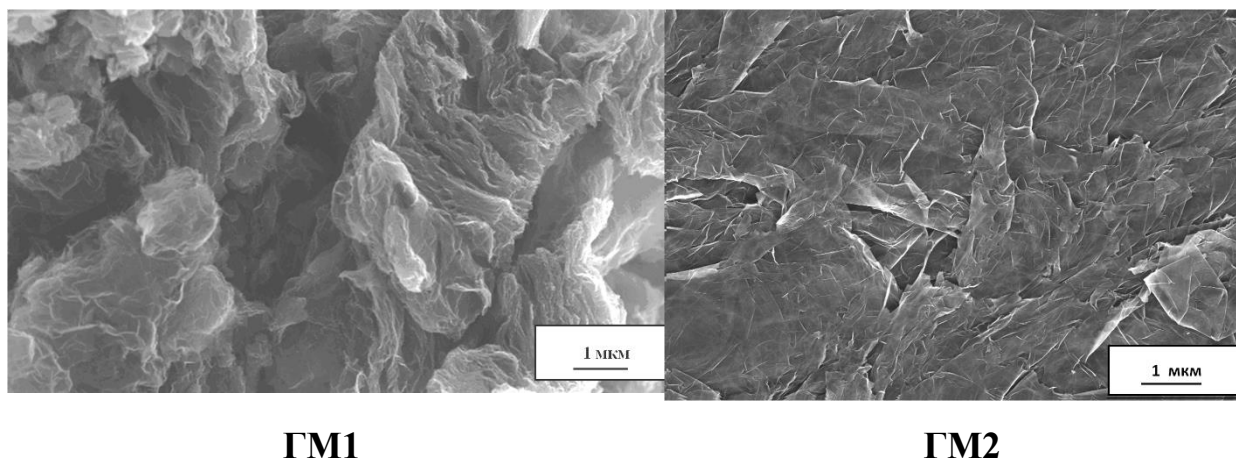


Рисунок 3.1 – СЭМ изображение графеновых материалов

3.2. Элементный анализ

3.2.1. ИК-спектроскопия

На рисунке 3.2 представлены ИК-спектры исследуемых образцов. Там же для сравнения представлен спектр графита (кривая 3). Мы полагаем, что низкий уровень пропускания изучаемых образцов связан с тем, что они обладают заметной проводимостью. Конечно, их проводимость меньше проводимости графита. На спектре ГМ2 можно выделить полосу поглощения при 1060 см^{-1} , которая по своему положению близка к частоте валентного колебания связи C–F. Однако, мы не связываем ее происхождение напрямую с остаточным фтором в образце, поскольку на спектре графита можно видеть такую же малоинтенсивную ПП.

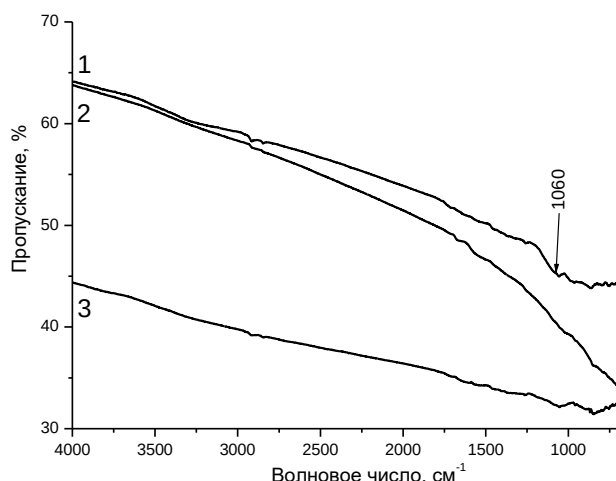


Рисунок 3.2 – ИК спектры ГМ2 (кривая 1) и ГМ1 (кривая 2). Кривая 3 – ИК спектр графита

3.2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния (КР) часто привлекаются для аттестации различных углеродных структур. Алмаз в спектре КР проявляется в виде узкого пика при 1332 см^{-1} (иногда этому пику приписывают значение 1333 см^{-1} , (см., например, [109–111]). В спектре КР «хорошего» графита (например, ВОПГ) наиболее интенсивный узкий пик, обозначаемый обычно как пик G [112], находится при 1580 см^{-1} . В случае графита с большим числом дефектов в спектре появляется пик D (“disorder” peak), расположенный приблизительно при 1350 см^{-1} . Отношение I_D/I_G связывают с размером графеновых кристаллитов в базисной плоскости, L_a [111]:

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_{\text{лазер}}^4 (I_D/I_G)^{-1}, \quad (3.1)$$

где λ – длина волны возбуждающего лазера в нм.

На рисунке 3.3 измеренные спектры КР исследуемых образцов сравниваются со спектром высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). В Таблице 3.1 параметры отдельных пиков на спектрах, измеренные в работе, сравниваются с литературными данными. Обозначения пиков соответствуют принятым в литературе (см., например, [113]).

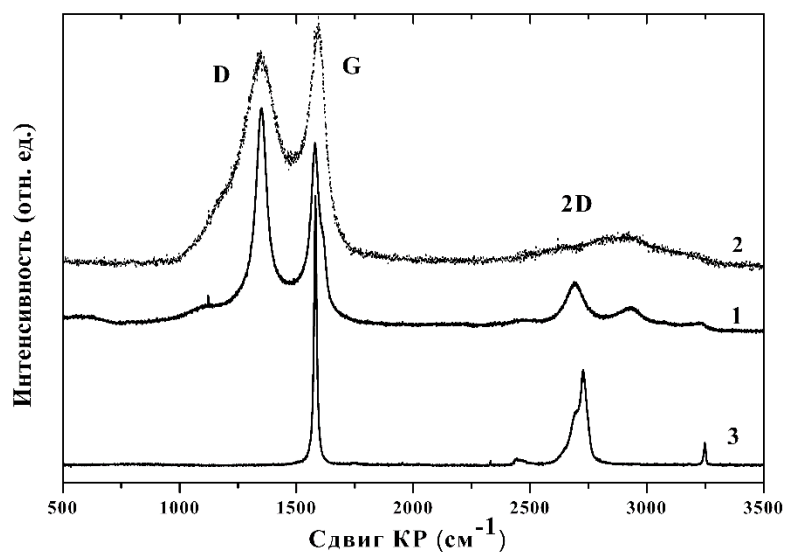


Рисунок 3.3 – Спектры КР углеродных наноматериалов ГМ2 (кривая 1) и ГМ1 (кривая 2). Кривая 3 – спектр ВОПГ

Таблица 3.1 Положения, полуширины и отношение интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КР исследованных образцов и литературные данные.

Образец	D полоса		G полоса		Отношение интенсивностей, I_D/I_G	λ , нм	Ссылка
	Пик, см^{-1}	Δ , см^{-1}	Пик, см^{-1}	Δ , см^{-1}			
ГМ1	1348	190	1589	110	2.45	514	диссертация
ГМ2	1350	59	1579.5	44	1.67		
ВОПГ	-	-	1579.8	13	-		
ОГ	1334	-	1582	-	1.16	633	[114]
ОГ	1350	-	1595	-	-	633	[115]
ОГ	1347	-	1603	-	1.2	532	[116]
ОГ	1363	-	1594	-	-	514	[117]
ОГ	1375	-	1588	-	-	514	[118]
ОГ	-	-	1593	83	-	514	[119]

Δ , Полуширина – ширина пика на половине высоты.

Положение максимума полосы G на спектре ГМ2 близко к таковому для графита. В случае образца ГМ1 положение этой полосы сдвинуто почти на 10 см^{-1} . В литературе для оксида графита приводятся значения от 1582 до 1603 см^{-1} . Мы

полагаем, что при большой полуширине полосы положение ее максимума, определенное с точностью до 1 см^{-1} , вряд ли является надежным параметром аттестации материала.

Полуширина полосы G в графите равна 13 см^{-1} . Большая величина полуширины полосы G в случае ГМ1, вероятно связана с высокой дефектностью исследуемого образца. С высокой дефектностью образца связано и большое значение отношения I_D/I_G . Расчет размеров графеновых кристаллитов по вышеприведенной формуле (3.1) дал значения $L_a = 6.9$ и 10 нм для ГМ1 и ГМ2 соответственно. Спектры КР ГМ1 и ГМ2 различаются и в области обертонов выше 2500 см^{-1} (рис. 3.3).

Большой размер графеновых кристаллитов в случае ГМ2 объясняется, тем, что при удалении четырех атомов фтора углеродная матрица теряет всего один атом углерода, тогда как при удалении четырех атомов кислорода теряется от двух до четырех атомов углерода. Таким образом, ГМ1 оказывается более дефектным по сравнению с ГМ2.

3.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

На рисунке 3.4 представлены обзорные РФЭС спектры графита, интеркалированного ClF_3 , до и после взрывной обработки. Видно, что в исходном образце наиболее интенсивным является пик F1s. После взрыва интенсивность этого пика резко уменьшается. Состав изученных образцов, рассчитанный из измеренных интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков с учетом сечений фотоионизации [120], приведен в Таблице 3.2. Из представленных данных следует, что значительная часть молекул ClF_3 (если не все) в межслоевом пространстве графита распадаются. Возможно не все, но большая их часть. Это следует из того, что отношение $[\text{F}/\text{Cl}]_{\text{ат}}$ в исследуемом слое ПИГ существенно превышает 3. При хранении ПИГ содержание кислорода в нем повышается. Тепловой взрыв приводит к уменьшению концентрации фтора и хлора в образце. А вот концентрация кислорода в образце увеличивается, если взрыв проводить на воздухе. Если образец взрывать в вакууме и после взрыва охлаждать также в вакууме, то содержание кислорода даже уменьшается.

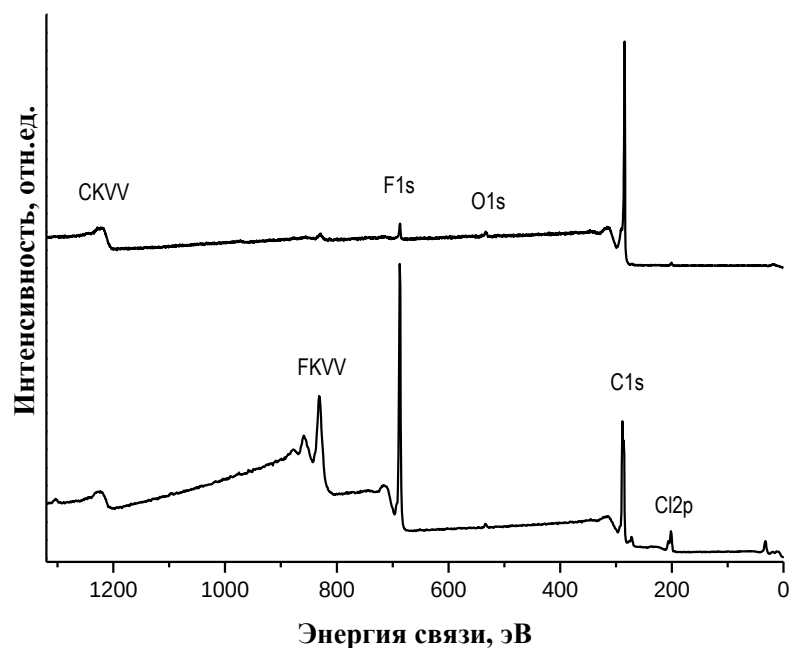


Рисунок 3.4 – Обзорные РФЭС спектры ПИГ до (внизу) и после (вверху) взрывной обработки

Таблица 3.2 Концентрации элементов по данным РФЭС (из обзорных спектров), ат.%

Образец	C	F	Cl	O	Si
Г	62,3	33,4	3,6	0,8	-
ПИГ*	64,8	25,5	3,4	5	1,3
ГМ2	95,6	2,5	0,5	1,4	-
ГМ2**	93,6	0,9	0,6	4,5	0,3

* образец ПИГ после хранения на воздухе в течении 1 года

** образец получен путем взрывной обработки ПИГ*

Спектр F1s ПИГ (рис. 3.5) по своей форме представляется одиночным пиком с полушириной 1.7 эВ. После взрыва интенсивность пика, как уже было отмечено, уменьшается, но его положение практически не меняется. В принципе, пик F1s можно использовать для калибровки спектров. Положение пика (686,8 эВ) в исследуемых образцах близко к таковым для других образцов фторированных

углеродных материалов со связью $\equiv\text{C}-\text{F}$, и соответствует положению ковалентной $\text{C}-\text{F}$ связи [121–123].

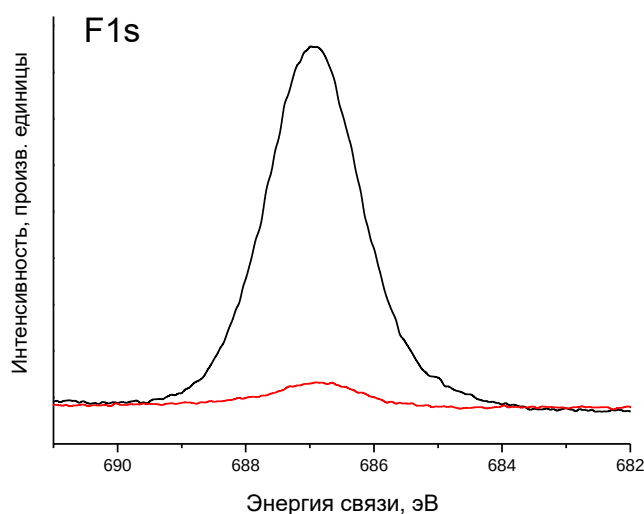


Рисунок 3.5 – Спектры F1s ПИГ до (черный) и после (красный) взрывной обработки

Интересными оказались спектры Cl2р высокого энергетического разрешения исследуемых образцов (рис. 3.6). Как оказалось, хлор в ПИГ присутствует в 2-х зарядовых состояниях, соответствующих энергиям связи 200,4 и 205,0 эВ. Основная часть атомов хлора (80 %) имеет отрицательный заряд, соответствующий связи $>\text{C}-\text{Cl}$ [124–125]. Оставшаяся часть имеет положительный заряд, который имеют атомы хлора в молекуле ClF_3 . Таким образом, молекулы ClF_3 в ПИГ практически полностью распадаются. В результате распада образуются связи $>\text{C}-\text{F}$ и $>\text{C}-\text{Cl}$. С учетом данных по элементному анализу можно утверждать, что в газовую фазу при интеркаляции выделяются молекулы хлора. И только небольшая часть молекул ClF_3 находится в исходном состоянии в свежеприготовленных образцах. После хранения при комнатной температуре в течение года недиссоциированных молекул ClF_3 в образце обнаружено не было.

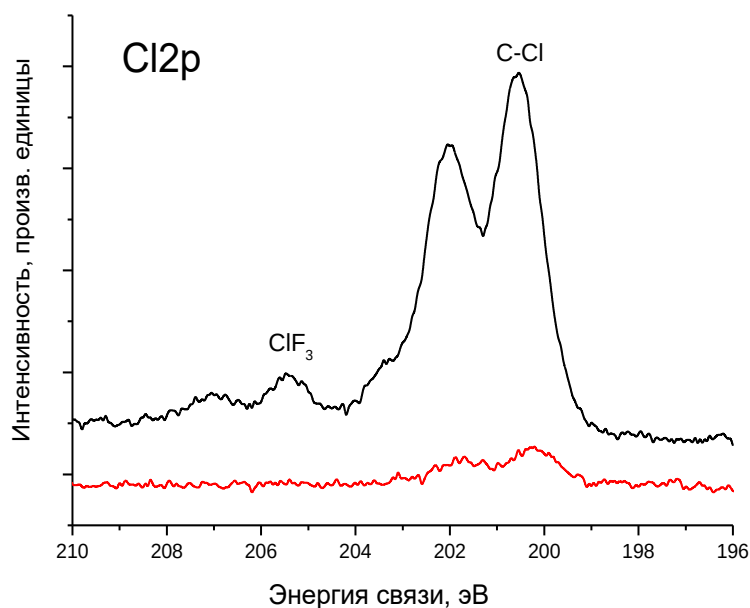


Рисунок 3.6 – Спектры Cl2p ПИГ (черный) и ГМ2 (красный)

Спектр C1s высокого энергетического разрешения в случае ПИГ представляет собой 2 пика (286,0 и 288,5 эВ) (рис. 3.7). В соответствии с литературными данными [126–127] пик 288,5 эВ относится к атомам углерода с одной связью C–F, пик 286,0 эВ – к атомам углерода, которые такой связи не имеют, но в ближайшем окружении которых находятся атомы углерода со связью C–F. В продуктах взрывной эксфолиации ПИГ форма C1s спектра напоминает таковую в РФЭС спектрах графита. Основной пик имеет характерную для проводящих материалов асимметрию со стороны более высоких энергий связи и сателлит, который обусловлен возбуждением плазменных осцилляций π -электронов (π -плазмон).

РФЭС спектры C1s ОГ и ГМ1 представлены на рисунке 3.8. Спектр C1s ОГ хорошо аппроксимируется 3-мя Гауссианами. Согласно литературным данным [22,33, 128–131], пик с $E_{\text{св}} = 284,6$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287 эВ) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными и/или гидроксильными группами. Наконец, появление пика 3 приписывают атомам углерода с 2-мя связями с атомами кислорода. Сравнивая интенсивности отдельных пиков, можно говорить, что 57 % атомов углерода исходного ОГ связаны с одним атомом кислорода, а 8 % – с двумя атомами кислорода.

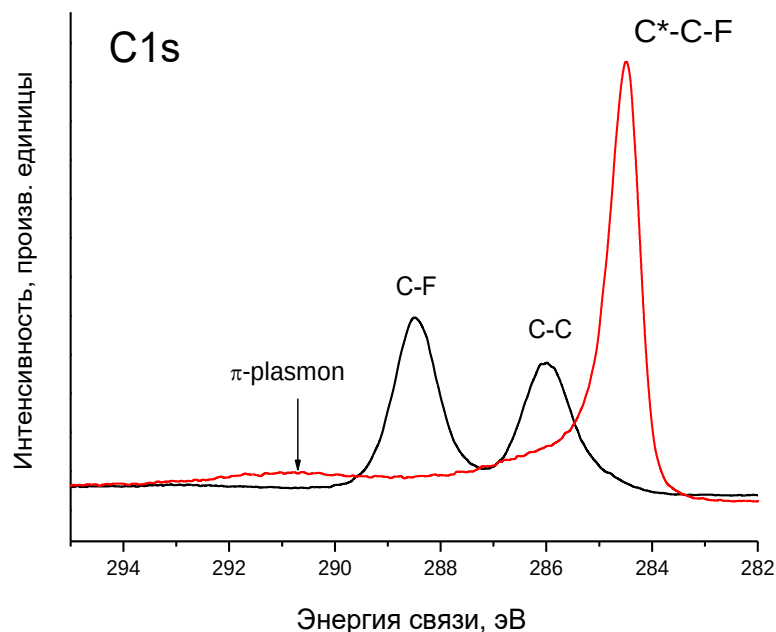


Рисунок 3.7 – Спектры C1s ПИГ (черный) и ГМ2 (красный)

Спектр C1s ГМ1 отличается от такового для исходного ОГ. Разложение на отдельные компоненты показало, что в ГМ1 только 15 % атомов углерода связаны с одним атомом кислорода, а 5 % – с двумя атомами кислорода. Таким образом, обработка пленки ОГ, связанная с описанным нагревом в микроволновой печи, сопровождается существенным увеличением доли атомов углерода, которые не связаны с атомами кислорода. Отношение интегральных интенсивностей $I(\text{O1s})/I(\text{C1s})$ при переходе от ОГ к ГМ1 вообще уменьшилось в 4.5 раза.

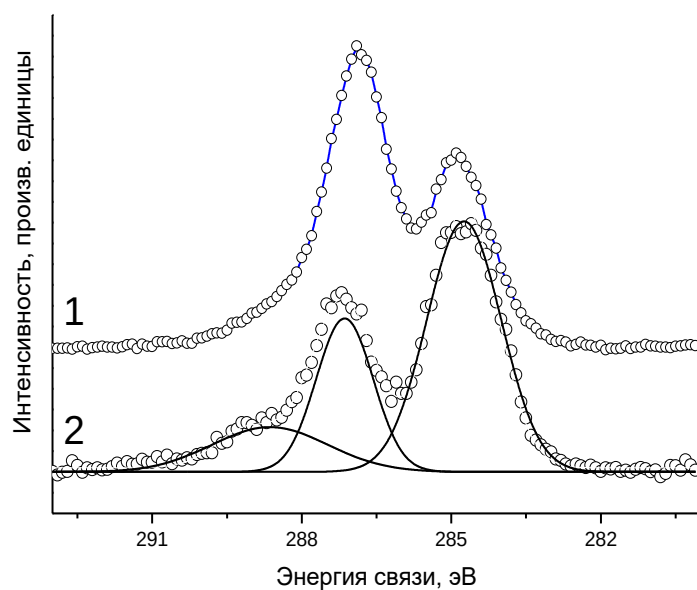


Рисунок 3.8 – РФЭС спектры C1s исходного оксида графита (2) и ГМ1 (1)

Отметим здесь также, что на обзорных РФЭС спектрах некоторых исследованных образцов были обнаружены пики серы. Появление серы в образцах связано с технологией получения оксида графита по методу Хаммерса [14]. Интенсивная промывка оксида графита водой, видимо, не достаточна для полного удаления сернокислотных остатков, часть из которых может находиться в закрытых порах. Неожиданные результаты принесло исследование формы спектров высокого разрешения S2p образцов ГМ1 (рис. 3.9). Оказалось, что наряду с ожидаемыми сигналами от SO_4^{2-} , в спектре присутствует сигнал от серы с нулевым зарядом. Происхождение восстановленной серы можно связать с реакциями, происходящими при микроволновой обработке оксида графита.

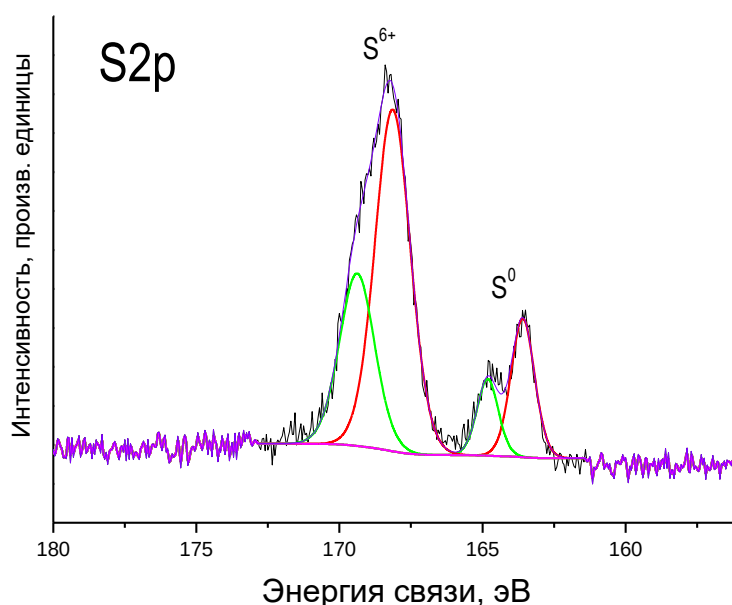


Рисунок 3.9 – Спектр ВР S2p ГМ1

3.3. Оптические спектры поглощения

Оптические спектры поглощения суспензии исследуемых образцов показаны на рисунке 3.10. Спектры имеют один характерный пик поглощения в ультрафиолетовой области (при 261 и 270 нм для ГМ1 и ГМ2 соответственно), который относится к π -плазмону графена [132], и длинную пологую полосу поглощения, уходящую в красную и ближнюю ИК области. Соответствующие значения энергии плазмона в эВ указаны в таблице 3.3. Диспергирование графеновых материалов в различных растворах, так называемая жидкофазная

эксфолиация, используется для получения суспензий графеновых нанопластин которые состоят из 2–10 слоев в различных соотношениях, зависящих от условий эксперимента.

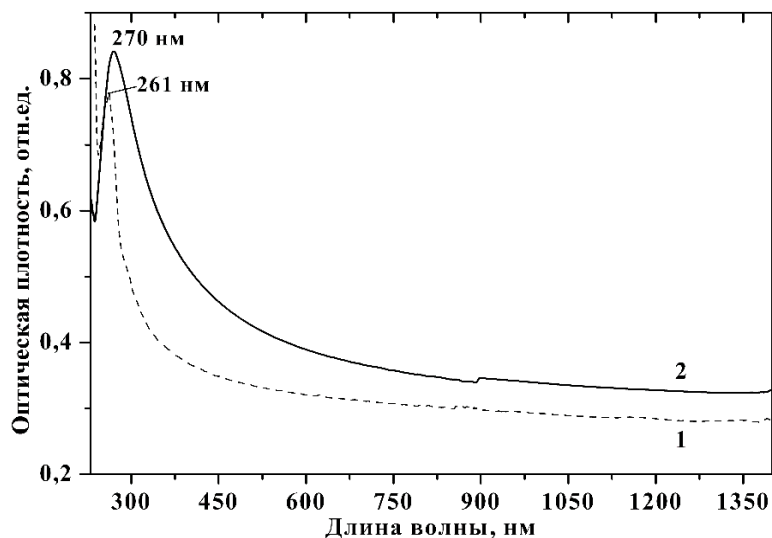


Рисунок 3.10 – Оптические спектры поглощения суспензии ГМ1(1) и ГМ2(2) в водном растворе ПАВ додецилбензолсульфоната натрия

3.4. Масс-спектрометрия состава газов

Масс-спектрометрическое исследование состава газов, образующихся при взрыве графита, интеркалированного ClF_3 (рис. 3.11), указало на присутствие CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) и кислорода O_2 ($m/z = 32$). Это можно связать с тем, что образец до взрыва продолжительное время хранился на воздухе. Помимо этих молекул в газовой фазе были обнаружены SiF_4 , CF_4 и COF_2 , наиболее интенсивные пики, которых находятся при $m/z = 85$, 69 и 47 соответственно. Присутствие SiF_4 в газовой фазе объясняется тем, что взрыв, сопровождающийся выделением активных фторсодержащих молекул, проводили в кварцевой ампуле.

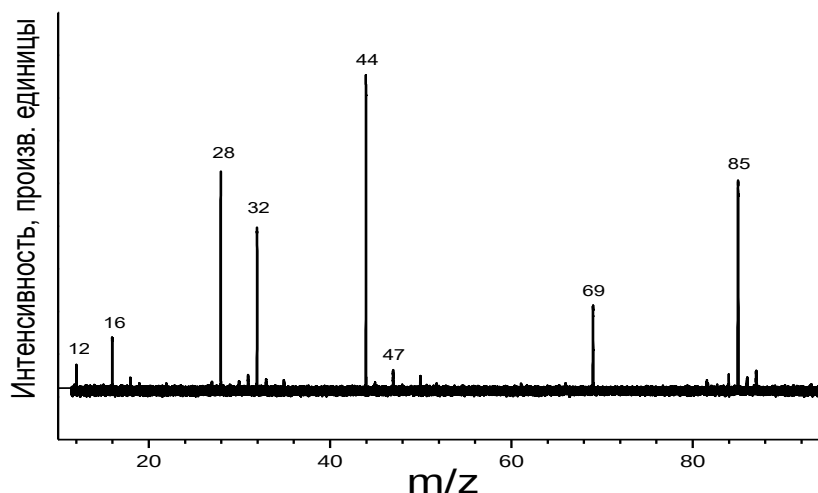


Рисунок 3.11 – Масс-спектр газа, образовавшегося при тепловом взрыве ПИГ в вакууме

При взрыве пленки оксида графита основными компонентами газовой смеси являются оксиды углерода CO ($m/z = 28$) и CO_2 ($m/z = 44$) (рис. 3.12). С учетом того, что в масс-спектре чистого CO_2 интенсивность пика с $m/z = 28$ (ионы $[\text{CO}]^+$) составляет приблизительно 40% от интенсивности пика с $m/z = 44$ (ионы $[\text{CO}_2]^+$), можно говорить, что в газовой фазе на 10 молекул CO_2 приходится 7 молекул CO . Помимо оксидов углерода, образец ГО выделяет в газовую фазу также воду (пик с $m/z = 18$). Что касается молекулярного кислорода, то он практически отсутствует в газовой фазе. Из неожиданных результатов, полученных при исследовании масс-спектров, следует отметить надежно установленное выделение в газовую фазу молекул SO_2 (пики с $m/z = 48$ (ионы $[\text{SO}]^+$) и с $m/z = 64$ (ионы $[\text{SO}_2]^+$)). Образование молекул мы связываем с остатками серной кислоты, которую использовали при получении ОГ. Из масс-спектрометрических исследований следует, что при взрыве, стимулированном СВЧ нагревом, происходит не только восстановление, но и очистка от сернокислых остатков.

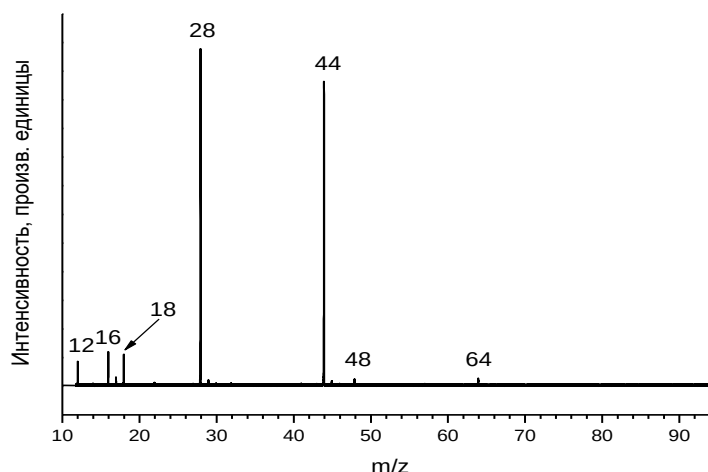


Рисунок 3.12 – Масс-спектр газов, образовавшихся при тепловом взрыве пленки ОГ в вакууме

3.5. Проводимость

Проводимость на постоянном токе для исследуемых образцов можно видеть в Таблице 3.3. Для ГМ1 удалось также измерить проводимость в широком частотном диапазоне (рис 3.13). Абсолютное значение проводимости было определено как 0.121 См/см. Такое значение проводимости значительно ниже, чем электрическая проводимость компактированного графита [133, 134]. ГМ1 имеет низкую проводимость даже если брать во внимание, что проводимость была измерена в направлении прессования (более низкая проводимость за счет преимущественной ориентации наноллистов). Одна из возможных причин низкой проводимости – окисления ГМ1 в процессе хранения на воздухе. Тем не менее, значение проводимости 0.121 См/см является разумным для многих применений.

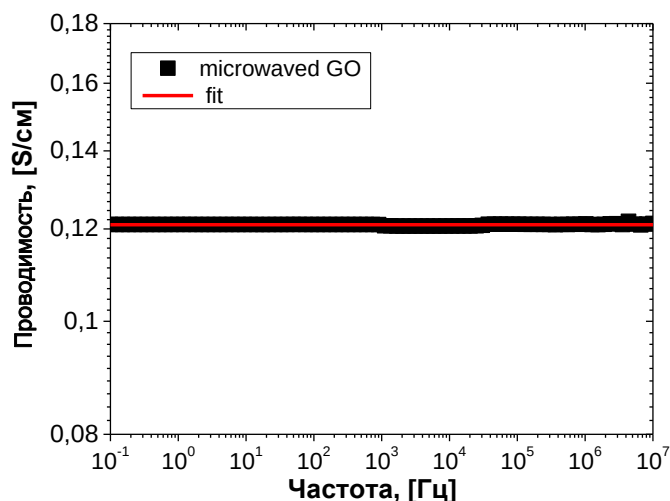


Рисунок 3.13 – Спектр проводимости ГМ1

3.6. Выводы по главе

1. В таблице 3.3 представлены основные характеристики сравниваемых графеновых материалов.

Таблица 3.3 Сравнительные характеристики графеновых материалов

Параметр	Графеновый материал	
	ГМ1	ГМ2
Удельная поверхность, м ² /г	485	208
Суммарный объем пор, см ³ /г	1,76	0,42
Удельная проводимость, S/см	0,5*	14**
Содержание кислорода, масс.%	4,2	3,8
Содержание фтора, масс.%	0	1,4
Содержание водорода, масс.%	0,7	0
Энергия плазмона, эВ	4,75	4,59
Состав газа, образующегося при эксфолиации.	CO, CO ₂ , H ₂ O, SO ₂	CO ₂ , CO, CF ₄ , O ₂
Размер графеновых кристаллитов, нм	6,9	10
Температура эксфолиации, °C	500	750
Выход ГМ, % к исходному графиту	55	70

* для таблетки, спрессованной из порошка

** для пленки, полученной из суспензии ГМ2

2. Отметим несколько технологических моментов получения и возможных направлений применения этих материалов. Первое, что очевидно: технология получения ГМ1 существенно более простая по сравнению с технологией получения ГМ2. При получении ГМ1 используются более доступные материалы и оборудование, чем при получении ГМ2. Состав газов, образующихся при эксфолиации ОГ, представляется менее вредным, чем при эксфолиации ПИГ. Однако, ГМ2 обладает более высокой проводимостью и большими размерами графеновых кристаллитов.

3. Можно полагать, что совокупность установленных свойств ГМ1 подходит для его использования в качестве одного из компонентов при изготовлении электродов суперконденсаторов, в качестве сорбента, как наполнителя в некоторых полимерных реакциях.

ГЛАВА 4 КОМПОЗИТ ПОЛИАНИЛИНА С ОКСИДОМ ГРАФЕНА И СК НА ЕГО ОСНОВЕ

Как было сказано ранее углеродные наноматериалы имеют хорошие циклические свойства. Многократные процессы зарядки-разрядки практически не влияют на их удельную емкость, которая, к сожалению, недостаточно высока. Проводящие полимеры, наоборот, известны своей высокой удельной емкостью, но неустойчивы при циклировании. Среди проводящих полимеров ПАНИ выделяется высокой проводимостью, простотой синтеза и низкой стоимостью. Композит ПАНИ с углеродными наноматериалами наследует лучшие качества, присущие его составляющим. Повторим здесь приведенные в литературном обзоре значения удельной емкости для композитов ПАНИ с различными углеродными наноматериалами: с углеродными нановолокнами величина удельной емкости составила 264 Ф/г [53], с одностенными нанотрубками – 350–485 Ф/г [54–56], с многостенными нанотрубками – 322–606 Ф/г [57–58], с оксидом графена или восстановленным оксидом графена от 210 до 1130 Ф/г [59–71].

В настоящей главе приведены результаты исследования состава и строения композита, полученного при полимеризации анилина в присутствии нанолистов оксида графена (НЛОГ). Полученный композит имеет удельную емкость около 400 Ф/г, что кажется достаточно низким показателем в ряду аналогичных показателей, перечисленных выше. Однако этот показатель выше таковых у индивидуальных ПАНИ (115 Ф/г) и НЛОГ (183 Ф/г) [63]. Наш композит получен без предварительного восстановления НЛОГ, поскольку, как мы полагали, НЛОГ будет восстанавливаться непосредственно в ходе полимеризации [63]. Основными задачами нашего исследования является описание взаимного влияния компонент в композите. Было интересно также понять, почему для композита ПАНИ-НЛОГ существует такой большой разброс величин удельной емкости.

Синтез композита ПАНИ-НЛОГ описан в Главе 2. Отметим здесь, отмытая пастообразная масса композита имела темно-зеленый цвет. Образцы для электрохимических исследований получали путем нанесения этой массы на стеклоуглеродные пластины размером 0,5 x 0,5 x 4 см и последующей сушки на

воздухе при 60–70 °С. После сушки композит, согласно данным элементного анализа, содержал (в масс. %) С (55.69), О (28.03), N (7.92), S (4.39) и Н (4.04).

4.1. Элементный анализ

4.1.1. ИК- и КР-спектроскопии

Спектры КР полимера и композита представлены на рис. 4.1. Об отнесении пиков в спектре КР ПАНИ можно прочесть, например, в статьях [135–142]. Пики при 1620 и 1585 см^{-1} свидетельствуют о присутствии бензоидных и хиноидных колец, соответственно, в исследуемом полимере.

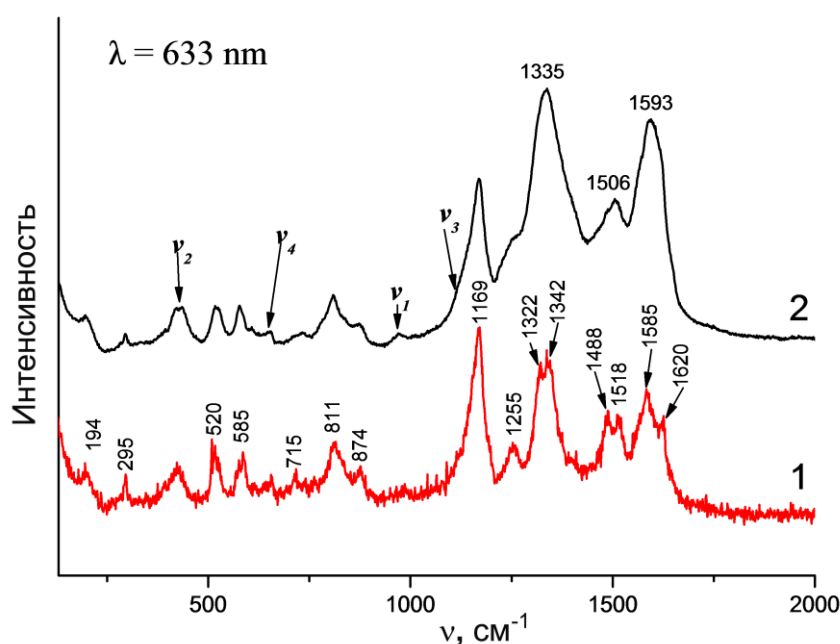


Рисунок 4.1 – Спектры комбинационного рассеяния ПАНИ (1) и композита (2)

В спектре также можно видеть пики, которые обусловлены сульфатными группами (обозначены как ν) [143–145]. При переходе от чистого полимера к композиту положение пиков, обусловленных сульфатными группами, практически не меняется. Определить наличие бензоидных и хиноидных колец в композите по описанным выше пикам не представляется возможным вследствие их перекрытия с более интенсивной полосой G (1593 см^{-1}) оксида графена. Однако, практически полное совпадение полос в низкочастотной области спектров допускает предположение, что полимер в композите имеет сходное строение с чистым полимером. Обращает на себя внимание тот факт, что в обоих представленных

спектрах отсутствуют полосы при 1678 см^{-1} , которые характерны для ПАНИ, который частично деградировал [141].

Оксид графена в композите проявляется в виде D и G полос. Положение этих полос в композите (1335 и 1593 см^{-1}) отличаются от их положения в исходном оксиде графена (1374 и 1611 см^{-1}). Причиной этого может быть химическое взаимодействие НЛОГ с полимером. Отсутствие такого эффекта для отдельно стоящих пиков полимера можно объяснить тем, что массовая доля полимера в настоящем композите существенно превышает долю НЛОГ. Однако нельзя исключать того, отчасти смещение пиков могло произойти вследствие суперпозиции спектров НЛОГ и ПАНИ.

В спектрах ИК композита, в отличие от спектров КР, обнаружить НЛОГ достаточно сложно (рис. 4.2). В тоже время о присутствии хиноидных и бензоидных колец в композите говорят полосы поглощения (nn) при 1568 и 1488 см^{-1} соответственно. Более того, сравнивая интенсивности этих полос на спектрах композита и чистого ПАНИ можно сделать вывод, что относительная доля хиноидных структур при переходе от чистого ПАНИ к композиту увеличивается. Можно также отметить, что переход от чистого ПАНИ к ПАНИ, интеркалированному НЛОГ, сопровождается сдвигом этих полос поглощения в сторону более высоких волновых чисел на $7\text{--}8\text{ см}^{-1}$.

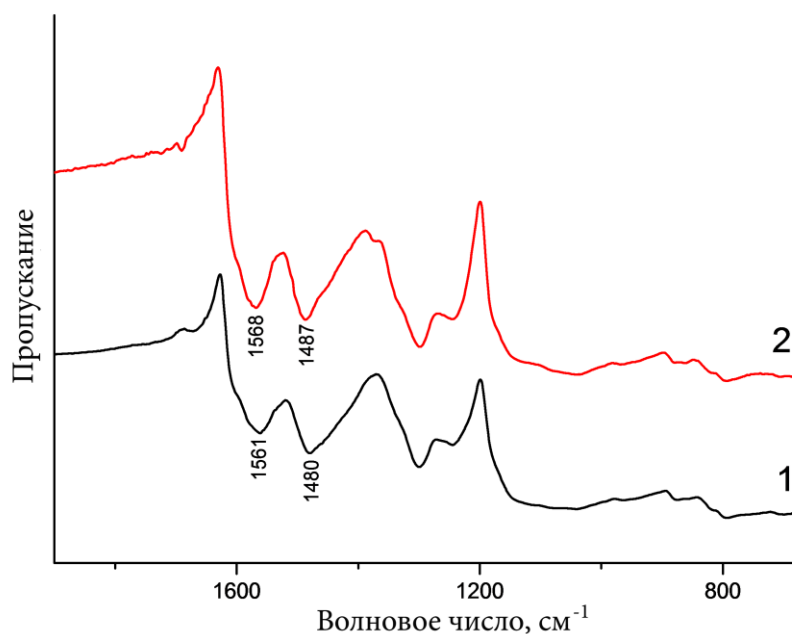


Рисунок 4.2 – ИК спектры ПАНИ (1) и композита ПАНИ-НЛОГ (2)

4.1.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Сравним соотношения элементов на поверхности исследованных образцов, рассчитанные из измеренных интегральных интенсивностей фотоэлектронных пиков, с таковыми, рассчитанными из данных элементного анализа. Из таблицы 4.1 видно, что поверхностные концентрации существенным образом отличаются от объемных только в случае серы. Это соответствует представлению о том, что $[\text{SO}_4]^{2-}$ группы локализуются ближе к периферии полимерной глобулы.

Таблица 4.1. Отношение элементов (в атомных единицах) для исследованных образцов

Образец	Метод	N/C	O/C	S/C
ПАНИ	Элем.ан.	0.16	0.35	0.05
ПАНИ	РФЭС	0.11	0.20	0.16
ПАНИ/НЛОГ	Элем.ан.	0.12	0.38	0.03
ПАНИ/НЛОГ	РФЭС	0.08	0.18	0.06

На рисунке 4.3 представлен фотоэлектронный спектр $\text{C}1s$ полученного ПАНИ. Видно, что он представляет собой одиночный асимметричный пик. Близкий по форме пик $\text{C}1s$ наблюдали для ПАНИ также другие авторы [146–148]. Естественным объяснением наплыва со стороны более высоких энергий связи является присутствие в составе исследуемого образца атомов углерода с зарядом, который больше чем у атомов углерода, в ближайшем окружении которых присутствуют только атомы водорода и углерода. У ПАНИ такие атомы углерода есть. Это атомы углерода, которые связаны с атомами азота. Кроме того, заряд на атоме азота может варьироваться в зависимости от степени восстановления полимера. Таким образом, деконволюцию спектра следует проводить на 2 компоненты (если заряд на атоме азота равен 0 или +1) или 3 компоненты (если присутствуют оба типа атомов азота).

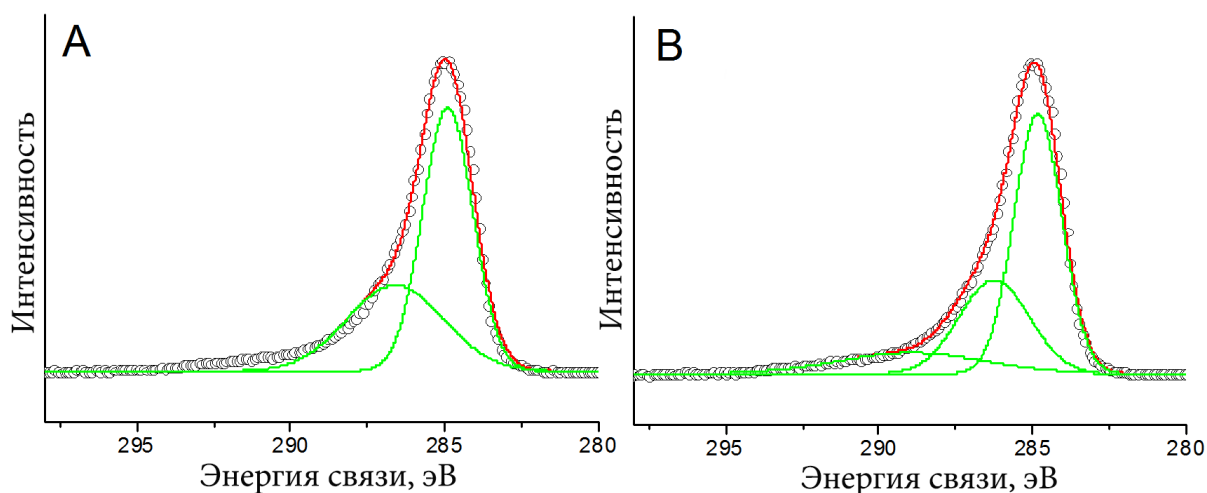


Рисунок 4.3 – РФ-спектр C1s (кружки) и его аппроксимация 2-мя (А) и 3-мя (В) гауссианами

На рисунке 4.3А представлена аппроксимация измеренного спектра 2-мя гауссианами, для которых варьировались все подгоночные параметры (положения, интенсивности и полуширины). Видно, что описание измеренного спектра 2-мя гауссианами нельзя признать удовлетворительным, поскольку высокоэнергетическая часть спектра при такой подгонке описывается плохо.

Описание спектра 3-мя гауссианами (рисунок 4.3В) на первый взгляд кажется более удачным. Однако нельзя найти разумных объяснений, почему полуширины пиков, которые описывают эмиссию от атомов углерода, связанных с азотом, больше чем полуширина основного пика, который относится к атомам углерода с нулевым зарядом [155]. Более того, суммарная интенсивность пиков, которые относятся к атомам углерода со связью с азотом, заметно превышает 33%, в то время как доля таких атомов в полимере точно равна 1/3.

Описание спектра 3-мя гауссианами с фиксированными полуширинами (такими как у основного пика, для которого она определяется достаточно точно) естественно оказывается менее точным по сравнению с предыдущим вариантом.

Некоторые авторы для описания C1s ПАНИ используют большее число гауссовых функций [146, 148]. Понятно, что точность подгонки при этом увеличивается. Но непонятно, к каким состояниям атомов углерода следует отнести пик, отстоящий от основного более чем на 4 эВ. Отнесение пика с $E_{\text{св}} = 288.3$ эВ к атомам углерода со связью с атомом кислорода кажется разумным. При этом

предполагается частичная деградация ПАНИ, связанная с его окислением. В нашем случае связи С–О отсутствуют, как это будет ниже видно из спектров КР. По нашему мнению, затянутый хвост в области более высоких энергий связи от основного $C1s$ пика в ПАНИ связан не с присутствием в образце атомов углерода с большим положительным зарядом, а с высокой проводимостью исследуемого образца. Другими словами, асимметрия пика $C1s$ в ПАНИ может быть частично обусловлена возбуждением электрон-дырочных пар, как это происходит в случае металлов [149]. Заметный вклад в асимметрию пика $C1s$ могут также давать потери, сопровождающие процесс фотоионизации и связанные с возбуждением межзонных переходов и плазменных осцилляций π -электронов. Очевидно, вклад функции потерь в фотоэлектронный спектр нельзя описать с помощью простой декомпозиции на гауссовы функции.

Фотоэлектронный спектр $N1s$ полимера представляется в виде асимметричного пика с максимумом при 399.6 эВ (рис. 4.4). Из литературы известно, что азот в полианилине может находиться в виде имина ($-N=$), амина ($-NH-$) и катиона (N^+). Последнее состояние может возникнуть вследствие внутреннего окисления и/или протонирования. В настоящее время принято считать, что имин и амин проявляются в фотоэлектронных спектрах в виде пиков с максимумами при 398.2 и 399.4 эВ соответственно [35,36, 150–154]. Что касается положительно заряженного азота, то относительно его положения в фотоэлектронных спектрах таких точных значений нет. Очевидно, что он должен находиться при $E_{св} > 400$ эВ.

Анализ формы полученного нами спектра $N1s$ показал, что в нашем полимере отсутствует азот иминного типа. Основным является состояние $-NH-$. Азот с положительным зарядом также присутствует в образце. Его доля может находиться в пределах от 0.25 до 0.44. Более точных оценок получить нельзя, т.к. декомпозиция спектра на компоненты не учитывает причины, которые были названы выше при обсуждении декомпозиции спектра углерода. Отметим только, что положение пика, отвечающего состоянию N^+ , находится в диапазоне от 401 до 402 эВ. Согласно [148] в РФ спектрах пленок ПАНИ, протонированных в H_2SO_4 и $HClO_4$, соответствующий пик находился при приблизительно 402 эВ. Полуширина пика, обусловленного азотом N^+ , в нашем случае превышает таковую для основного пика, что, возможно,

связано с тем, что положение аниона (SO_4^{2-}) по отношению к катиону может существенно варьироваться на разных участках полимера.

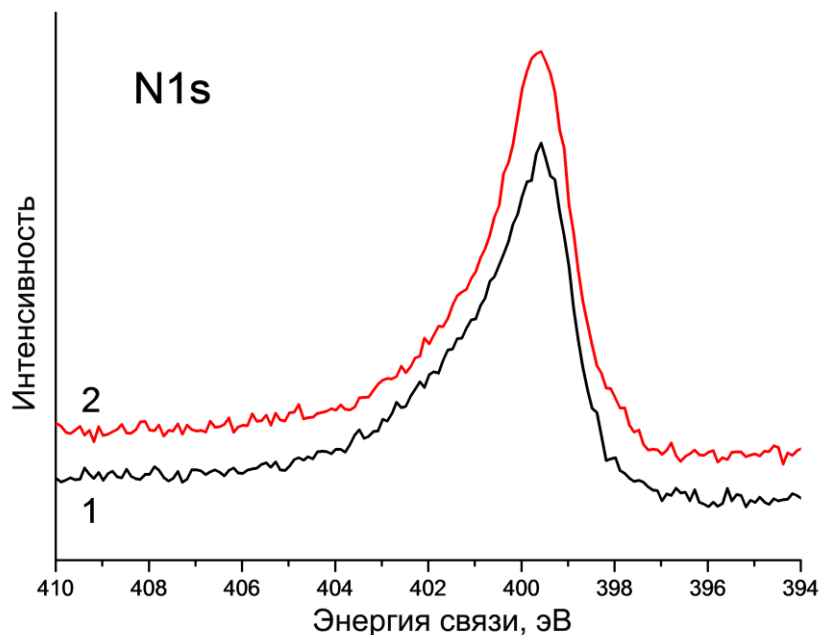


Рисунок 4.4 – РФ спектры N1s полианилина (1) и композита ПАНИ-НЛОГ (2)

Спектр N1s композита практически не отличается от спектра полимера (рис.4.4). Следовательно, и в композите азот находится в 2-х состояниях - амина ($-\text{NH}-$) и катиона (N^+).

Сравним теперь спектры C1s чистого полианилина и композита (рис. 4.5). На вставке показан разностный спектр, полученный вычитанием спектра ПАНИ из спектра композита ПАНИ-НЛОГ по методике, описанной в [155]. Разностный спектр соответствует спектру C1s наночастиц оксида графена, находящихся в композите.

Разностный спектр хорошо аппроксимируется 3-мя Гуссианами. Согласно литературным данным [22,33, 128–131], пик с $E_{\text{св}} = 284.9$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287.2 эВ) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т.е. с эпоксидными ($>\text{C}-\text{O}-\text{C}<$) и/или гидроксильными ($>\text{C}-\text{OH}$) группами. Наконец, появление пика 3 приписывают карбоксильным ($-\text{COOH}$) группам, т.е. атомам углерода с 2-мя связями с атомами кислорода. Сравнивая интенсивности отдельных пиков, мы

можем говорить, что 37 % атомов углерода нанолентов оксида графена в композите связаны с одним атомом кислорода, а 15 % – с двумя атомами углерода.

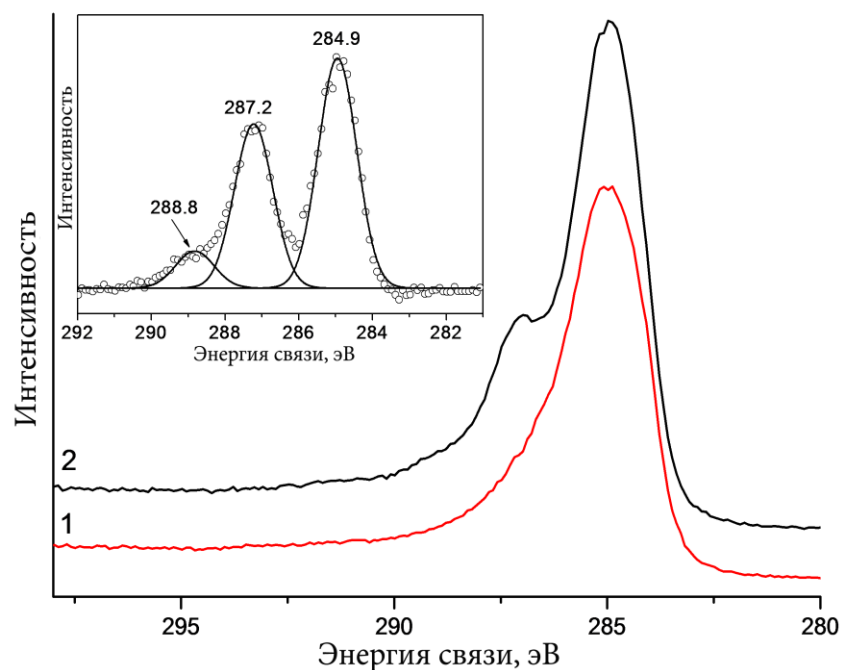


Рисунок 4.5 – РФ спектры C1s ПАНИ (1) и композита ПАНИ-НЛОГ (2).

Интенсивности спектров калиброваны на интенсивность пика N1s. На вставке - разностный спектр, полученный вычитанием спектра 1 из спектра 2

Для исходных нанолентов ОГ спектр C1s отличается от такового в композите (рис. 4.6). Разложение на отдельные компоненты показало, что в исходном оксиде графена 46 % атомов углерода нанолентов оксида графена в композите связаны с одним атомом кислорода, а 9 % – с двумя атомами углерода. Таким образом, в ходе реакции полимеризации происходит частичное восстановление НЛОГ. Ранее такой эффект наблюдали авторы работы [63]. Однако в нашем случае содержание атомов углерода НЛОГ, связанных с кислородом, остается выше такового для образцов в композите, изученном в работе [63]. Причиной этого может быть как разные условия полимеризации, так разница в способе определения степени восстановления.

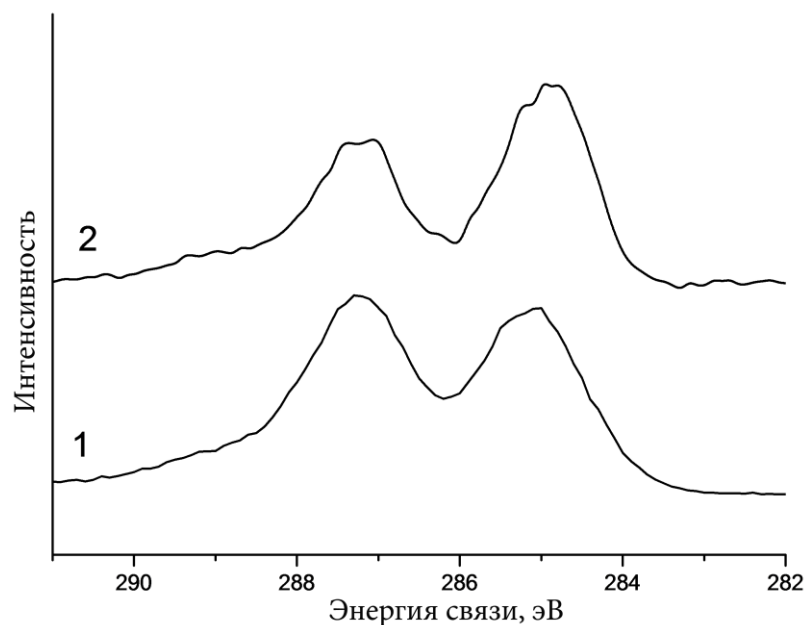


Рисунок 4.6 – Сравнение РФ спектра C1s исходных НЛОГ (1) со спектром НЛОГ в композите ПАНИ–НЛОГ (2)

4.2. Термические свойства

На термогравиметрической (ТГ) кривой ПАНИ обычно выделяют 3 ступени. На первой ступени (температуры до 100 °С) потеря веса связана с потерей влаги, адсорбированной образцом при контакте с воздухом. Вторая стадия (в нашем случае это 200–320 °С, рис. 4.7) обусловлена допантом. В нашем случае, это распад серной кислоты или сульфат-иона. Сам ПАНИ начинает деградировать при $T > 360$ °С.

Для НЛОГ также можно выделить 3 ступени на кривой ТГА. Причина потери веса при T менее 100 °С такая же, что и в случае полианилина. Вторая, ярко выраженная ступень 180–240 °С также связана с выделением воды, которая образуется при распаде гидроксильных групп. На этой ступени также происходит образование оксидов углерода [156]. Оксиды углерода образуются и при более высоких температурах, однако формирование CO_2 замедляется, поскольку для его формирования требуется собрать вместе две кислород-содержащих гидрокси- или эпокси- групп. Отметим, что массив НЛОГ менее термостоек по сравнению с полианилином. Остаточный вес при 800 °С у НЛОГ составляет 33 %, тогда как у полианилина 52%.

Как видно из рисунка, термостойкость композита заметно превышает таковую для исходных компонентов. Причиной этого может быть как восстановление НЛОГ

при полимеризации, так и различие в глобулярной структуре чистого полимера и полимера в композите.

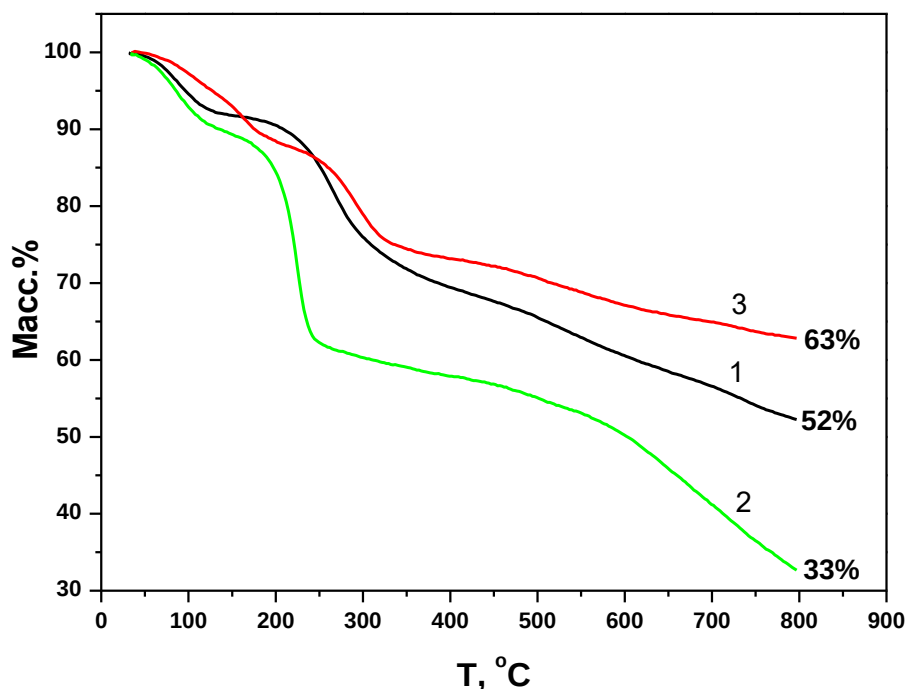


Рисунок 4.7 – Термогравиметрические кривые для ПАНИ (1), НЛОГ (2) и ПАНИ-НЛОГ (3)

4.3. Циклические вольтамперограммы

Изучение циклических вольтамперограмм композитной пленки показало, что удельная емкость свеженанесенной пленки может быть невысокой: от 20 до 100 Ф/г. Требуется разработка, связанная с выдержкой электрода с пленкой при небольших отрицательных потенциалах, чтобы увеличить удельную емкость. На рисунке 4.8 представлена разрядная кривая для разработанного таким образом пленочного электрода. На вставке приведена характерная ЦВА кривая для этого электрода. Расчет емкости электрода проводили по формуле: $C = It/P\Delta E$, где I – ток разряда, t – время разряда, P – вес образца, ΔE – интервал потенциалов. Емкость, соответствующую разрядке до 0.052 В, оказалась равной 547 Ф/г. Отметим здесь, что если расчет вести для пологой части кривой (ниже 0.15 В), то можно получить величину удельной емкости более чем 1500 Ф/г. Понятно, что конденсаторы с такими маленькими напряжениями не интересны для практического использования. Однако в целом наличие такого пологого участка указывает на перспективность

использования данного материала в качестве электрода суперконденсатора при создании более эффективных условий съема заряда. ЦВА кривая для исследуемого электрода также свидетельствует о его высокой удельной емкости.

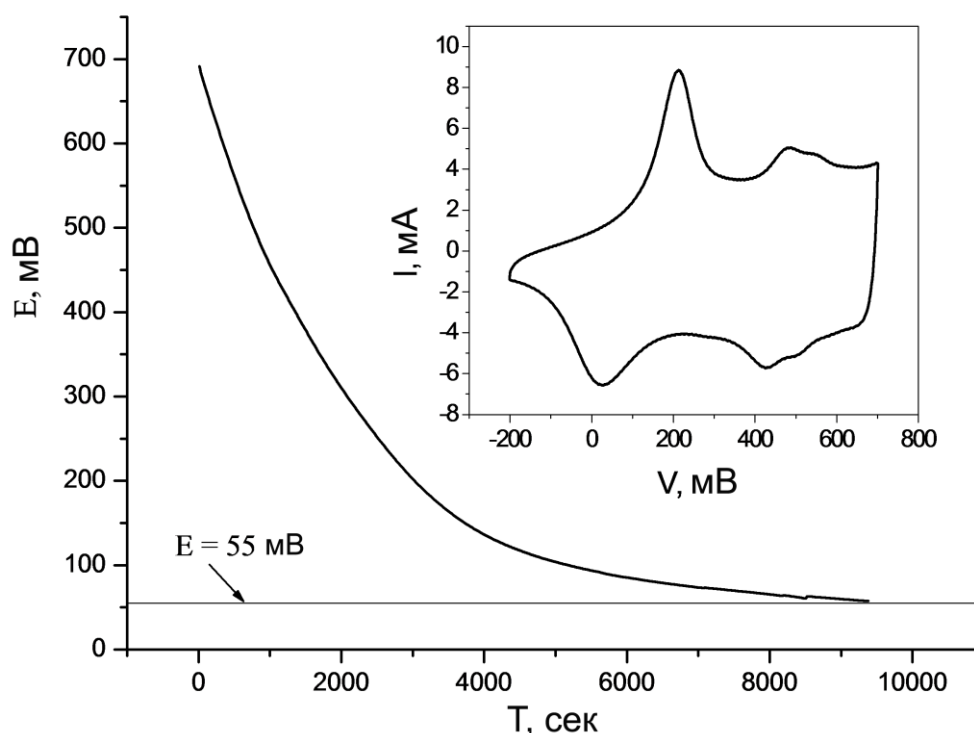


Рисунок 4.8 – Разрядная кривая ($i = 0,01$ мА) для электрода ПАНИ-НЛОГ в 1М H_2SO_4 . Предварительно электрод был экспонирован при отрицательном потенциале, равном 0.4 В

4.4. Выводы по главе

1. Проведено всесторонне исследование композита ПАНИ-НЛОГ, полученного при полимеризации анилина в присутствии наноллистов оксида графена.
2. Разработана методика выделения спектра C1s от наноллистов оксида графена из суммарного C1s спектра композита полианилин-оксида графена. Установлено, что в ходе полимеризации анилина в присутствии оксида графена происходит частичное восстановление последнего.

ГЛАВА 5 ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛЕНОК (БУМАГИ) ОКСИДА ГРАФЕНА. ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ВО ВЛАЖНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА ГРАФЕНА

5.1. Пленка оксида графена как сепаратор суперконденсатора

Сепаратор суперконденсатора должен быть, с одной стороны, диэлектриком, а, с другой стороны, обеспечивать максимальную ионную проводимость при пропитке электролитом. Также он должен стабилен химически и электрохимически в используемом электролите.

В настоящей главе описаны результаты испытаний пленок оксида графена в качестве сепаратора суперконденсатора с водным электролитом (1М H_2SO_4). Оксид графена является диэлектриком [157–166], однако его проводимость растет при восстановлении [167]. Следует полагать, что для испытания в качестве сепаратора необходимо брать ОГ с высоким уровнем окисления.

Пленки ОГ по своей морфологии существенно отличаются от макропористых материалов, которые обычно используются в качестве сепараторов. Однако, как известно, молекулы воды легко диффундируют в пленках оксида графена. Так, например, в работе [168] было показано, что H_2O проникает через мембраны из оксида графена по крайней мере в 10^{10} раз быстрее, чем He . Механизм такой водопроницаемости пленок ОГ пока не установлен до конца. Не ясно также, каким образом степень ионизации воды будет влиять на ее диффузию в пленках (мембранах) оксида графена. В качестве электродного материала был выбран ПАНИ, поскольку среди проводящих полимеров ПАНИ [169, 170] выделяется простотой синтеза и стабильностью в водных растворах серной кислоты.

Особенность эксперимента и сборки испытательной ячейки с ПАНИ, в качестве электродного материала, подробно описаны в Главе 2.

Судить о степени окисления оксида графена можно по его рентгеновским фотоэлектронным спектрам высокого разрешения. Как видно из рисунка 5.1, доля неокисленных атомов углерода (пик с $E_{\text{св}}(\text{C}1\text{s}) = 285 \text{ эВ}$) в исследуемом образце существенно менее половины (0.27).

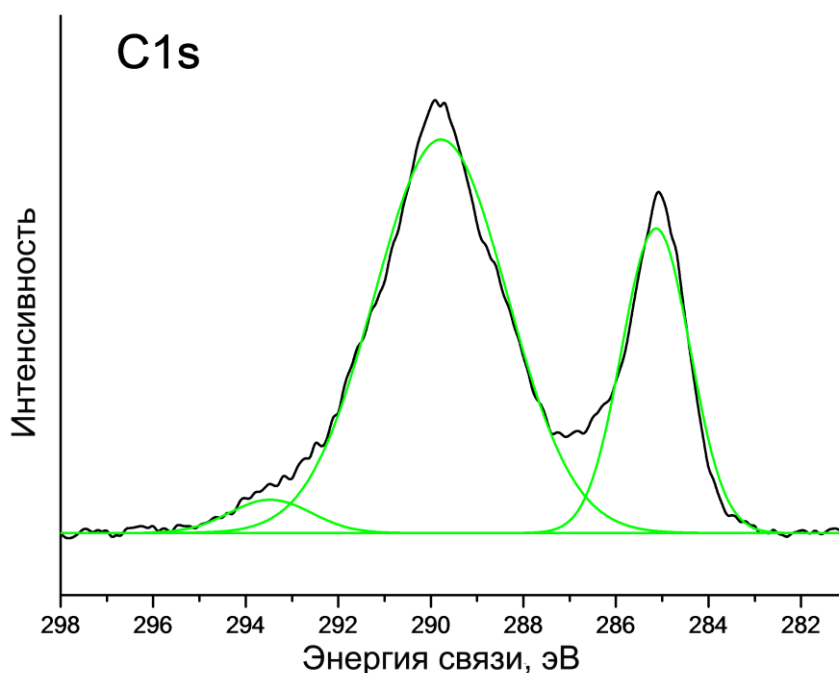


Рисунок 5.1 – РФ-спектр C1s пленки оксида графена, осажденной на пластину кремния

Микрофотографии разлома слоистой структуры ПАНИ–ОГ, нанесенной на кремниевую пластинку, показаны на рисунке 5.2. Слом проводили при комнатной температуре. Слои ПАНИ на разломе имеют характерную волокнистую структуру, а в слоях ОГ можно видеть параллельную укладку нанолистов. Можно также видеть, что верхний слой ОГ не имеет заметных дефектов типа дыр или трещин.

Следует отметить, что разлом структур, состоящих из меньшего числа слоев, провести при комнатной температуре достаточно сложно из-за их гибкости, а разрез не так явно, как разлом, выявляет разность в морфологии слоев ОГ и ПАНИ.

На рисунке 5.3 представлена кривая заряд-разрядного процесса для трехслойной структуры ПАНИ/ОГ/ПАНИ, выдержанной перед испытанием в течение 30 минут в 1М H_2SO_4 электролите. Вид кривых указывает на электронную активность электродов из ПАНИ, и, следовательно, на ионную проводимость слоя оксида графена. Емкость конденсатора, без учета веса токосъемников, составляла приблизительно 150 Ф/г.

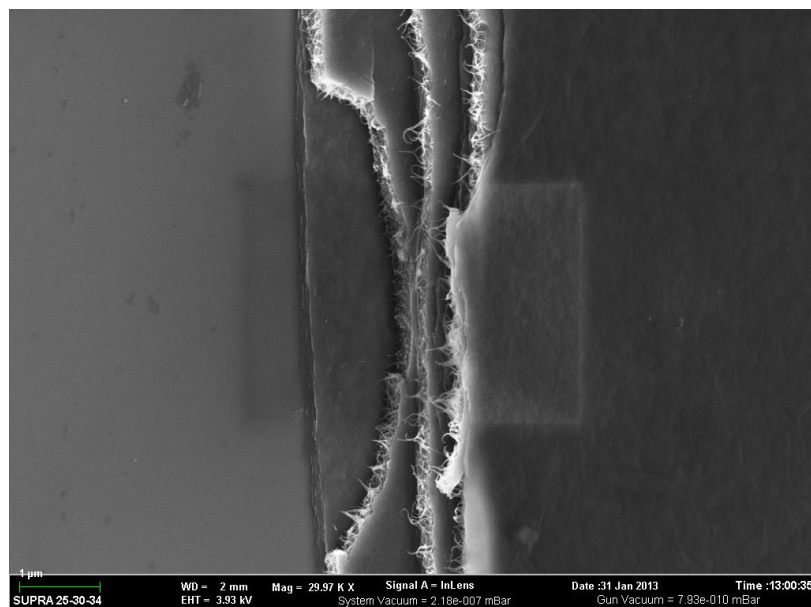


Рисунок 5.2 – Микрофотографии разлома структуры
ОГ/ПАНИ/ОГ/ПАНИ/ОГ/ПАНИ/ОГ (5 слоев ПАНИ и 3 слоя ОГ)

В качестве токосъемников использовали полоски медной и никелевой фольги, а также пластинки из стеклоуглерода и спрессованного терморасширенного графита, между которыми механически зажимали исследуемую композицию ПАНИ/ОГ/ПАНИ. Оптимальным в качестве токосъемника оказалась никелевая фольга. Медная фольга достаточно быстро корродировала, а углеродные материалы, видимо, имели недостаточно хороший контакт с поверхностью электрода из ПАНИ.

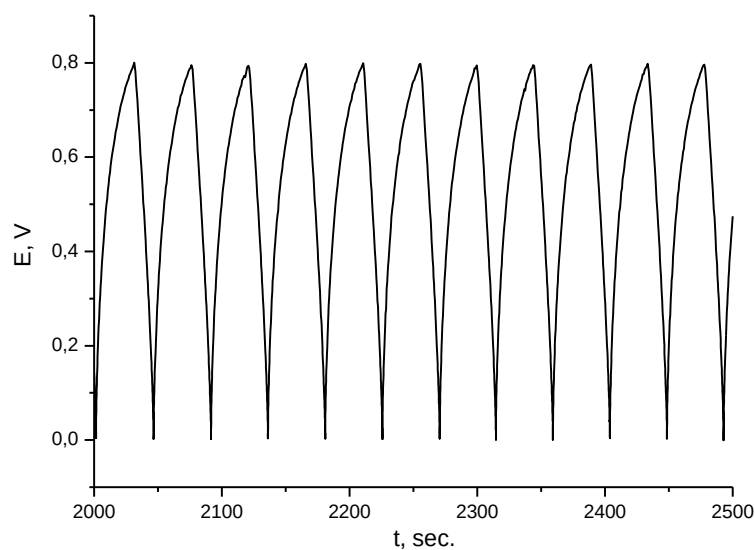


Рисунок 5.3 – Характерный вид зарядно-разрядных кривых для пропитанной электролитом структуры ПАНИ/ОГ/ПАНИ

Для еще более убедительного доказательства ионной проницаемости пленки (слоя) из ОГ был изготовлен специальный электрод, схематическое изображение которого можно видеть на рисунке 5.4. На подложку из стеклоуглерода была нанесена узкая полоска ПАНИ. Затем на всю ширину подложки была нанесена пленка оксида углерода, толщиной в 3–4 раза толще пленки, которая использовалась в качестве сепаратора.

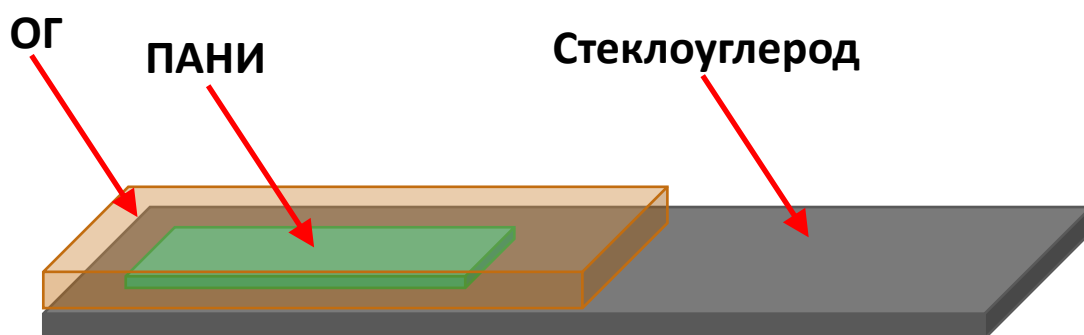


Рисунок 5.4 – Схема специального электрода

На рисунке 5.5 показана циклическая вольтамперограмма (ЦВА) этого электрода в водном (1М H_2SO_4) электролите. Сразу же при первом проходе появляется пара редокс-пигов (C_1 – A_1), соответствующая превращению лейкоэмеральдин-эмеральдин в ПАНИ [171].

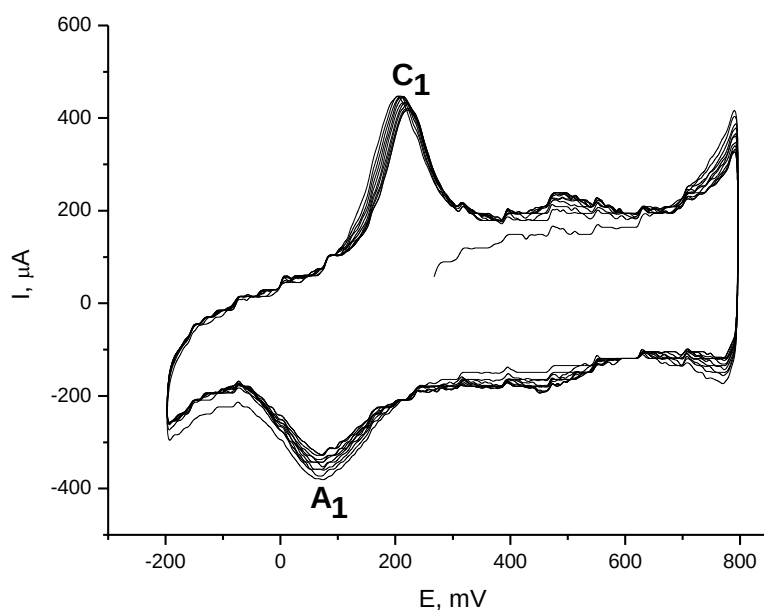


Рисунок 5.5 – ЦВА кривые для электрода, схема которого представлена на рисунке 4.4 (скорость развертки 20 мВ в секунду)

Таким образом, установлено, что пленка оксида графена может быть использована в качестве сепаратора СК на основе ПАНИ. Был изготовлен тонкопленочный СК, состоящий из ПАНИ электродов, разделенных сепаратором из глубоко окисленного оксида графена. Емкость конденсатора составила приблизительно 150 Ф в расчете на один грамм суммарного веса электродов, сепаратора и электролита (вес токоъемников не учитывался). Емкость СК уменьшилась только на 10% после 1500 циклов зарядки–разрядки.

5.2. Сравнительное изучение свойств пленок оксида графена и протонного проводника

В разделе 5.1. было показано, что ОГ обладает ионной проводимостью и может быть использован в качестве сепаратора СК. В разделе 5.2. приведено сравнение электрических характеристик пленок ОГ с характеристиками полимерного протонного проводника, который образуется при осаждении смеси фенол-2,4-дисульфокислоты и поливинилового спирта (ФСК/ПВС), подробно изученного в работах [172, 173]. Данное сравнительное исследование проводилось с целью оценить возможность использования ОГ в качестве протонного проводника.

Измерительная ячейка изготавливалась поливом водной суспензии ОГ на стеклопластиковую подложку с золотыми электродами. Толщина пленки составляла 200–500 нм и задавалась концентрацией ОГ в исходной суспензии, дополнительный контроль производился интерференционным методом. Использование пленок таких толщин исключает возможные электродные явления, связанные с частичным покрытием электрода пленки ОГ (ПОГ).

ФСК растворяли в водном растворе ПВС, раствор поливали на стеклопластиковую подложку с электродами и высушивали. Концентрация ФСК в ПВС составляла 10% весовых. Электрические измерения производились на потенциостате Р–30S N1EX3, напряжение на ячейке составляло 0.5 В.

Была также измерена пористость ПОГ по воде. Измерения проводились по следующей схеме. Вначале ПОГ высушивали в течение 3х часов под вакуумом при температуре 165 °С, а затем взвешивали. Высушенную пленку пропитывали водой под вакуумом и взвешивали пикнометрическим способом в воде. После пропитки

водой толщина образца увеличилась с 70 мкм до 150 мкм, т.е. произошло его существенное набухание.

Некоторое представление о структуре ПОГ дает СЭМ–изображение поперечного разреза пленки (рис. 5.6). Видно, что ПОГ представляет собой слоистую структуру. Неравномерности укладки объясняются складками наноллистов ОГ.

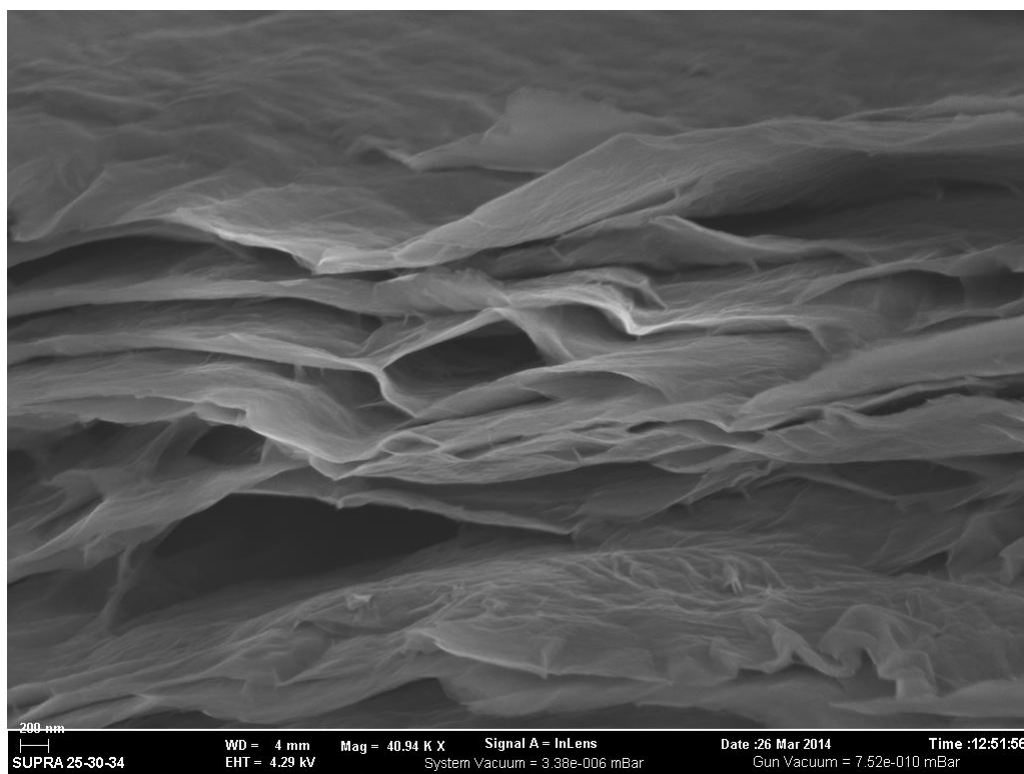


Рисунок 5.6 – Микрофотография поперечного разреза пленки из оксида графена

Механизм протонной проводимости в полимерных пленках подробно описан в обзорах [174, 175], где показано, что проводимость зависит от морфологии пленки, типа электролита, влажности, коэффициентов диффузии молекул воды и протона, температуры и т.д. В качестве сравнительного элемента при исследовании проводимости пленок ОГ выбран композит ФСК/ПВС, который устойчиво работает в диапазоне относительной влажности 0–100% [172, 173], а путем подбора концентрации ФСК можно получать токовые характеристики композита, соизмеримые с характеристиками пленок ОГ.

На рисунке 5.7 приведены зависимости тока в образце ФСК/ПВС при помещении его в пары D_2O , H_2O или 10% раствора уксусной кислоты в H_2O . Как

видно из рисунка, проводимость образца ФСК/ПВС существенно зависит от типа воды (легкая или тяжелая) и кислотности.

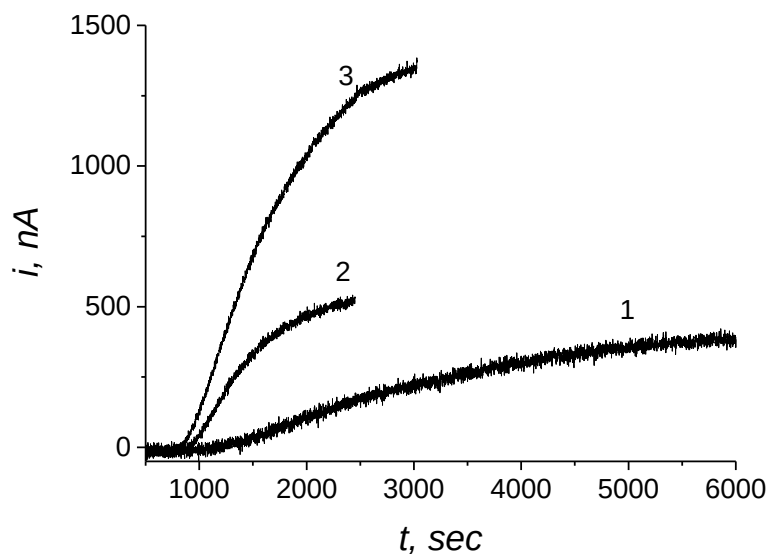


Рисунок 5.7 – Зависимость величины тока от времени для пленки ФСК/ПВС при помещении ее в пары тяжелой воды D_2O (1); легкой воды H_2O (2) и 10% раствора уксусной кислоты в воде (3). Измерения проводились в одной и той же измерительной ячейке в идентичных условиях

На рисунке 5.8 приведены зависимости тока от времени для пленки ОГ, помещенной в пары тех же растворителей. Характер этих зависимостей аналогичен таковым для пленки ФСК/ПВС.

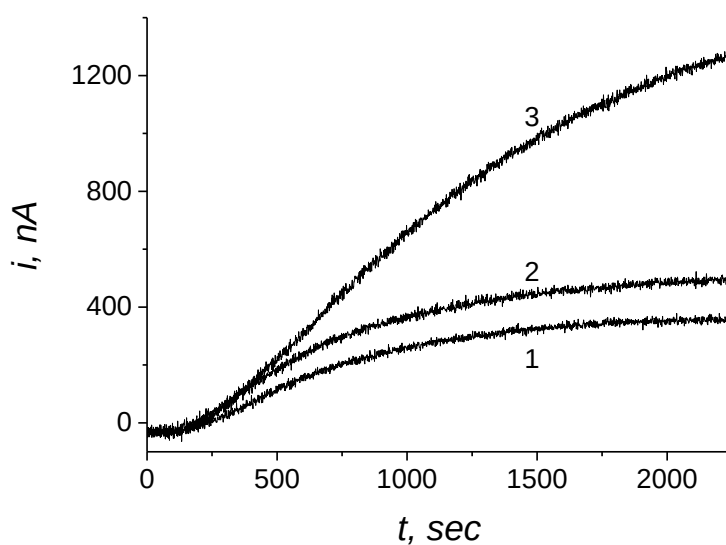


Рисунок 5.8 – Зависимость величины тока от времени для пленки ОГ при помещении ее в пары тяжелой воды D_2O (1); легкой воды H_2O (2) и 10% раствора уксусной кислоты в воде (3)

Зависимость проводимости исследуемых пленок, выдержанных достаточное время (не менее 2000 секунд) в парах водного раствора уксусной кислоты, от концентрации CH_3COOH представлена на рисунке 5.9. Видно, проводимость пленок ОГ и ФСК/ПВС существенно повышается при подкислении воды и достигает максимума при концентрации кислоты приблизительно 10 весовых %. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к уменьшению проводимости. Обе кривые имеют схожий характер.

На этом же рисунке приведена также зависимость проводимости водного раствора уксусной кислоты. Видно, что эта зависимость также проходит через максимум, но положение максимума существенно сдвинуто в сторону более высоких концентраций.

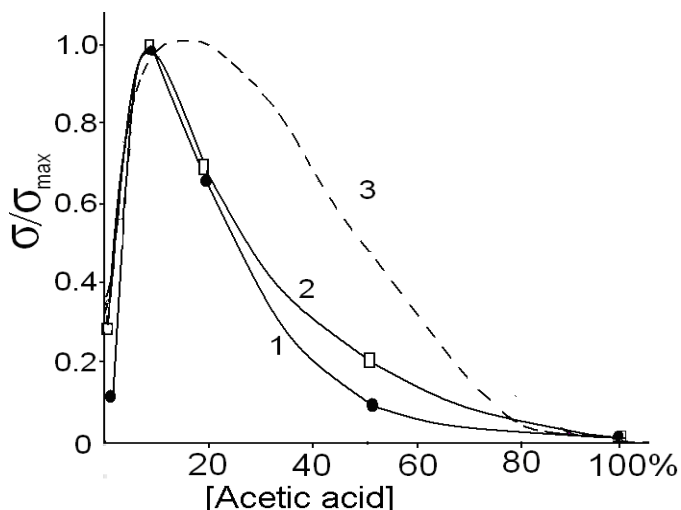


Рисунок 5.9 – Зависимость проводимости пленок ОГ (1) и ФСК/ПВС (2) в парах растворов уксусной кислоты от концентрации кислоты в растворе. Зависимость проводимости растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$ от концентрации уксусной кислоты (3) (по данным работы [176])

Проводимость исследованных пленок, кроме процессов диссоциации и диффузии зарядов в растворе, является функцией еще нескольких составляющих:

$$\sigma = f(P_W, P_A, D_W, D_A, D_+), \quad (5.1)$$

где P_W и P_A – парциальные давления над раствором паров воды и кислоты, соответственно; D_W , D_A и D_+ – коэффициенты диффузии в пленке молекул воды,

кислоты и протонов, соответственно. Зависимости парциальных давлений над водным раствором уксусной кислоты известна и представлена на рисунке 5.10. Известно также, что уксусная кислота в парах находится в основном в димеризованном состоянии. Зависимость парциальных давлений над раствором нелинейная и эта нелинейность сказывается при концентрации кислоты более 50%.

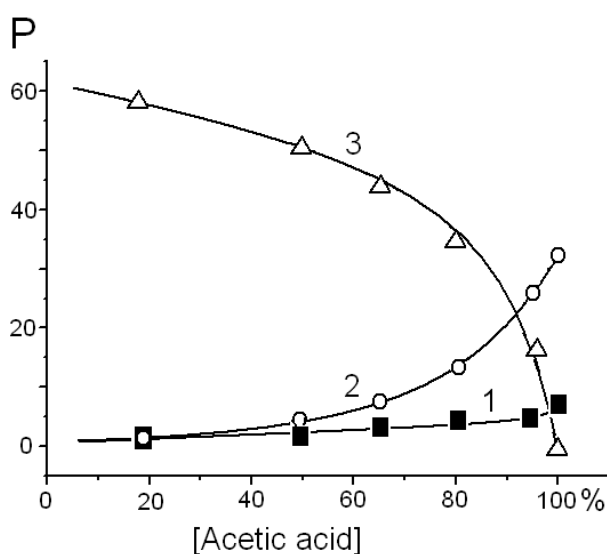


Рисунок 5.10 – Парциальные давления (P, мм рт. ст.) паров над раствором уксусной кислоты в воде: 1 – молекул CH_3COOH , 2 – димеров $[\text{CH}_3\text{COOH}]_2$, 3 – молекул H_2O , (построено по данным [176])

Коэффициент диффузии молекул кислоты в пленках, как следует из зависимостей тока от концентрации кислоты в растворе, существенно меньше, чем молекул воды. Эти два параметра (парциальное давление и диффузия) объясняют отличие представленных на рисунке 5.11 токовых характеристик раствора от характеристик пленок при больших концентрациях в растворе кислоты. Следует заметить, что коэффициент диффузии протонов в растворе также снижается при увеличении концентрации кислоты, как это показано для водных растворов соляной кислоты [177].

Также было проведено исследование проводимости пленок ОГ в парах серной кислоты, результаты измерений представлены на рисунке 5.11.

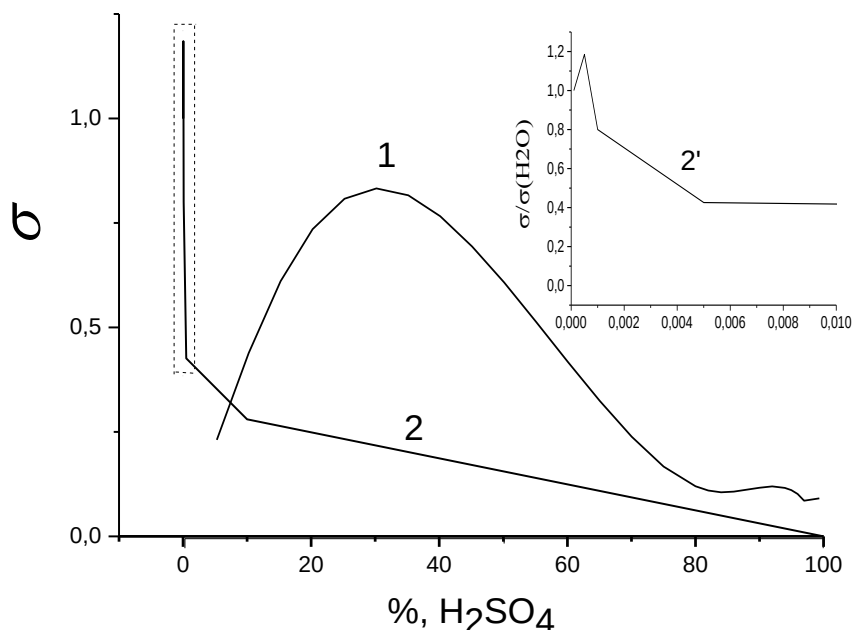


Рисунок 5.11 – Зависимость проводимости электролита $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ от концентрации серной кислоты ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) по данным [178]. 2 – Относительная проводимость (σ/σ_0) пленки ОГ в парах водного раствора серной кислоты (вес. %). Вставка – начальный участок кривой 2 (выделен пунктиром)

Как можно видеть на рисунке 5.11, проводимость пленки ОГ в парах электролита $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ имеет ярко выраженный максимум при приблизительно 1 вес. % серной кислоты. Видно также, что проводимость пленки ОГ в парах электролита $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ не коррелирует с проводимостью собственно электролита, которая проходит через максимум при приблизительно 30 весовых % серной кислоты. Падение проводимости пленки ОГ в парах концентрированных растворов серной кислоты можно связать с падением парциального давления молекул воды (рис.5.12), как и в случае растворов уксусной кислоты.

Полученные данные, как кажется на первый взгляд, указывают на то, что в СК с сепаратором из ОГ необходимо использовать электролит с содержанием серной кислоты в районе 1 вес. %. Однако, проводимость собственно электролита имеет определяющее влияние на скорость процессов зарядки-разрядки СК. Поэтому при создании реальных конденсаторов необходимо использовать электролит с содержанием серной кислоты в промежутке между 1 и 30 вес. %. Очевидно, что оптимальный состав электролита необходимо подбирать экспериментально с учетом всех требований к работе конечного изделия.

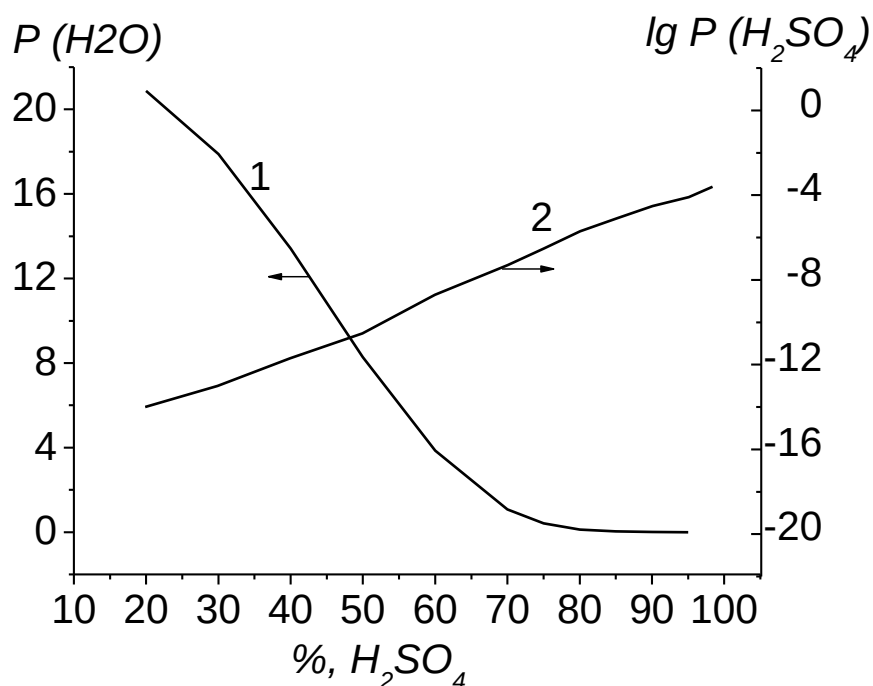


Рисунок 5.12 – Парциальное давление паров воды (1) и молекул H_2SO_4 (2) над раствором серной кислоты (вес. %), 18°C. Построено по данным [178]

Было также установлено, что после пропитки пленки ОГ водой под вакуумом его удельный вес остается меньше удельного веса воды (образец плавал в воде). Следовательно, в нем есть газовые поры. В результате вышеописанных измерений была определена величина пористости по воде 63.8% и эффективная плотность 0.72 г/см³.

Как показывают проведенные опыты, пленки ОГ активно обмениваются молекулами с газовой средой. Причиной увеличения проводимости пленок ОГ, помещенных в пары водных растворов кислот, при низких содержаниях последних, является увеличение концентрации протонов в пленках вследствие сорбции молекул кислоты из газовой фазы. Падение проводимости пленок при увеличении концентрации кислоты в растворе можно связывать с обезвоживанием пленок вследствие поглощения концентрированной кислотой молекул воды из газовой фазы. Эти результаты могут быть использованы при создании СК или других устройств, где присутствуют пленки ОГ.

5.3. Суперконденсатор с электродами из МЕГО и сепаратором из ОГ

В разделе 5.1 было показано, что пленка ОГ может быть использована в качестве сепаратора СК. В основе такого применения ОГ лежит его достаточно высокая протонная проводимость во влажной атмосфере и, в особенности, в парах водных электролитов.

В предыдущих разделах было показано, что пленка ОГ может быть использована в качестве сепаратора СК и что пленка ОГ обладает протонообменными свойствами аналогичными с используемыми протонообменными мембранами. В связи с этим возникает идея создания СК, где в качестве основных компонентов будут использованы в основном углеродные материалы, полученные через оксид графита. Следует отметить, что изготовление электродов из чистого МЕГО (ранее рассмотренного в Главе 3 как ГМ1) является достаточно трудной технической задачей вследствие его малой насыпной плотности и плохой когезии под давлением.

В отличие от работы, описанной в разделе 5.1, в данном разделе в качестве сепаратора использовали не пленку ОГ, наносимую на электрод СК непосредственно перед сборкой, а заранее приготовленная гибкая бумага ОГ (graphene oxide paper GOP). Изучение свойств этой бумаги также было одной из задач данного раздела.

Сепаратор – бумагу из ОГ – вымачивали в течение 1ч в электролите – 1М H_2SO_4 . На электроды наносили этот же электролит, затем укладывали между пластинами сепаратор и запаивали в пластиковый пакет, из которого предварительно выводили медные коллекторы (или токосъемники).

Для исследования пористой структуры и гидрофильно–гидрофобных свойств МЕГО и ОГ был использован метод эталонной контактной порометрии [86–87], который позволяет исследовать пористую структуру в максимально широком диапазоне радиусов пор от 1 до 3×10^5 нм. Для обозначения удельной поверхности, определяемой этим методом, был использован символ $\check{S}$.

Свойства МЕГО достаточно подробно описаны в Главе 3, где он был обозначен как ГМ1. Формирование электродов из МЕГО проходило при комнатной температуре и не предполагает существенного изменения состава образца. Морфологические изменения, обусловленные размолом, можно связать с

измельчением крупных агломератов. Микрофотографию поверхности сформированного электрода можно видеть на рисунке 5.13. Видно, что электрод сформирован из блоков, размеры которых менее 10 мкм, а блоки состоят из деформированных углеродных плоскостей.

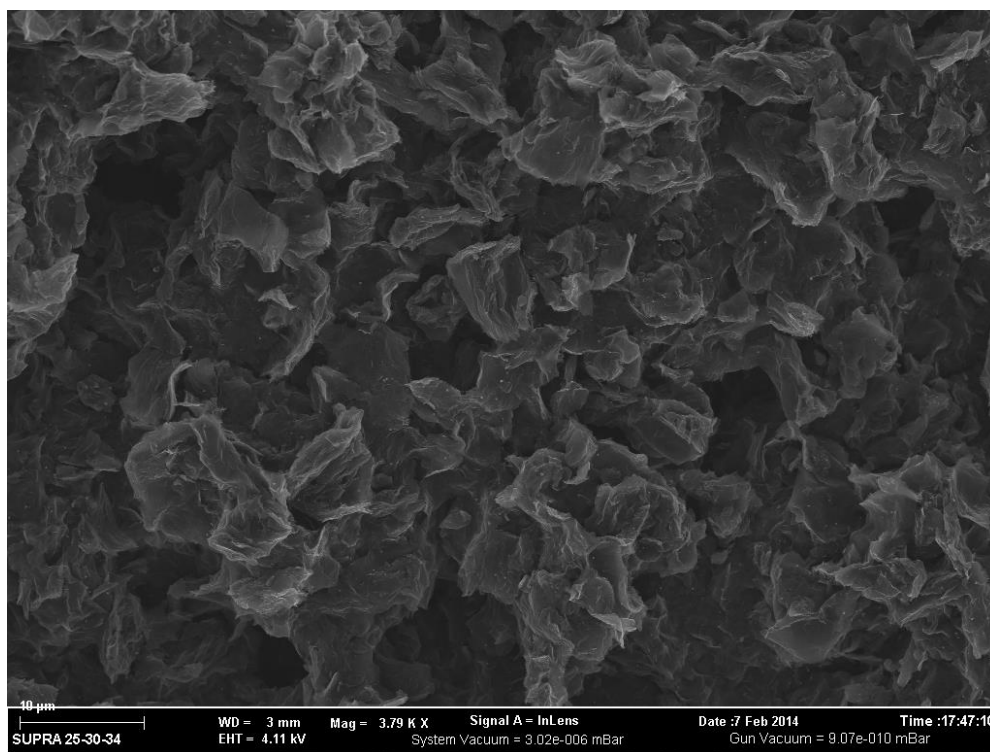


Рисунок 5.13 – Микрофотография поверхности электрода из МЕГО

Катодный материал представляется практически рентгеноаморфным (рис. 5.14). На дифрактограмме МЕГО (ГМ1) можно выделить широкий малоинтенсивный пик при $2\theta \approx 10^\circ$ (межплоскостное расстояние 0.87 нм). На дифрактограмме GOR (рис. 5.14, кривая 2) присутствует широкий пик при $2\theta = 10.0\text{--}10.9^\circ$ (межплоскостное расстояние $d_{001} = 0.81\text{--}0.88$ нм). Интенсивность этого пика более чем на порядок превышает интенсивность пика в случае МЕГО. Рентгенограммы разных сторон бумаги практически не различаются. Отметим здесь, что полученное значение d_{001} даже несколько меньше такового, полученного другими авторами (0.962 нм) [179]. Это можно связать с тем, что GOR может терять часть воды и частично восстанавливаться (как будет показано ниже) при сушке.

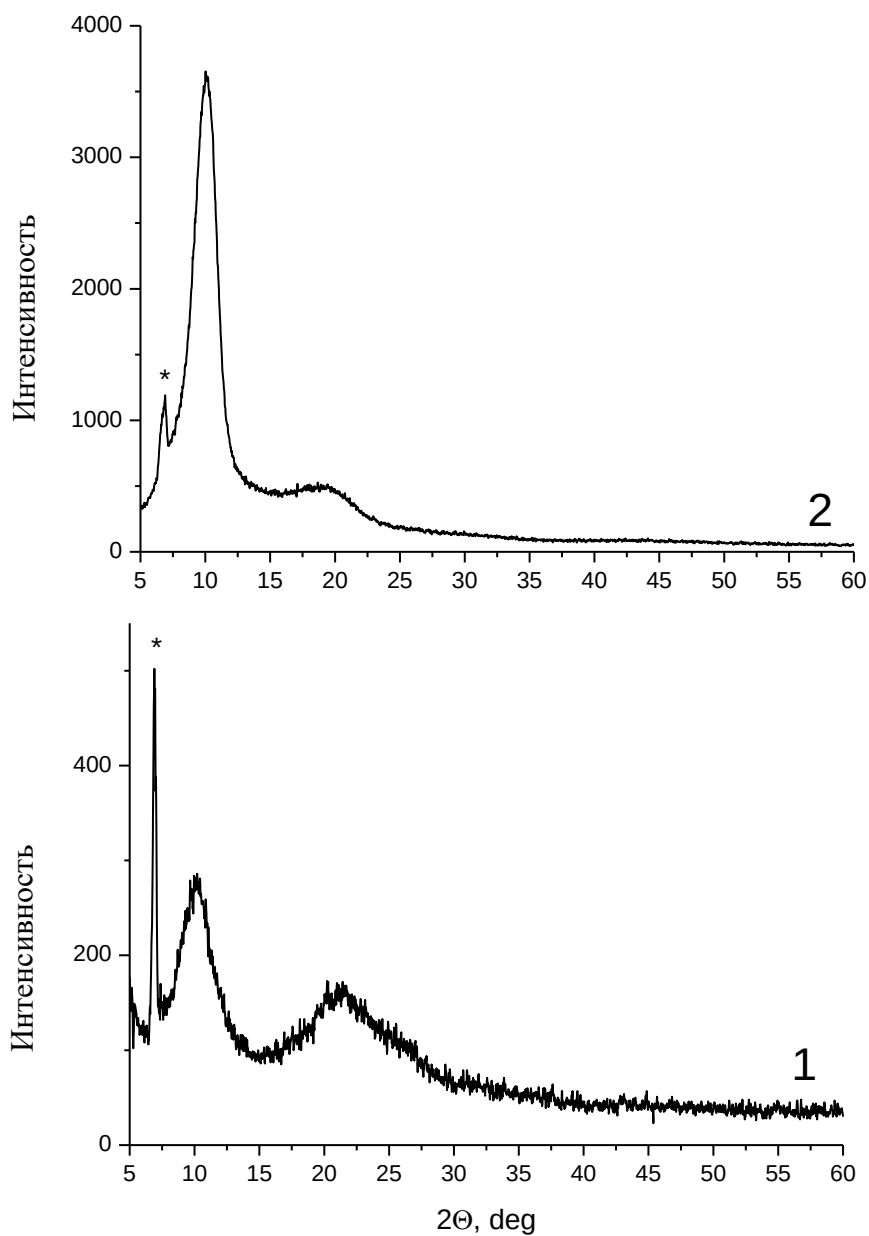


Рисунок 5.14 – Дифрактограммы МЕГО (1) и GOR (2). Звездочкой помечен калибровочный пик

На рисунке 5.15 приведены интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, измеренные для МЕГО с использованием октана (кривые 1) и воды (кривые 2).

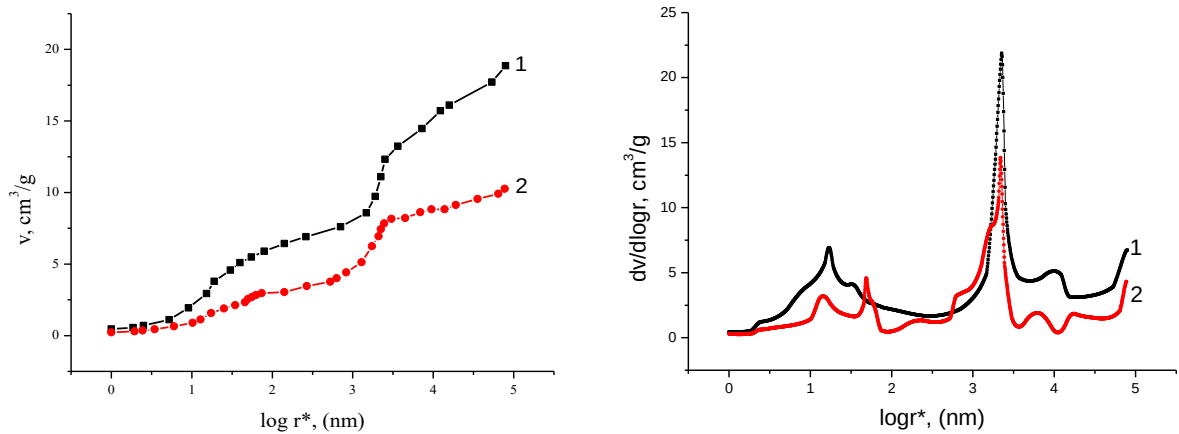


Рисунок 5.15 – Интегральное (слева) и дифференциальное (справа) распределение объема пор по эффективным радиусам для МЕГО, измеренное с использованием октана (1) и воды (2)

Поскольку октан практически идеально смачивает МЕГО, то кривые 1 характеризуют распределение всех пор по радиусам, а кривые 2 характеризуют распределение по радиусам гидрофильных пор. На оси абсцисс отложены величины эффективного радиуса пор $r^* = r / \cos \theta_w$, где r – истинный радиус пор, а θ_w – краевой угол смачивания пор водой. Поскольку для октана $\theta_w \sim 0$, то $r^* \sim r$, а поскольку для воды $\theta_w > 0$, то $r^* > r$.

На рисунке 5.16 приведена зависимость θ_w от r , рассчитанная согласно [87]. Как видим, эта зависимость имеет довольно сложный вид, обусловленный сложным распределением кислородосодержащих поверхностных групп по размерам пор. Эти группы гидрофилизуют исходно гидрофобные графеновые слои.

Из рисунка 5.15 видно, что исследованный образец МЕГО имеет очень широкий диапазон радиусов пор $\sim$ от 1 до 10^5 нм. Рассчитанные из рисунка 4.16 согласно [87] величины удельной поверхности $\check{S}_o$ и $\check{S}_w$ оказались равными $2400 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1180 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно для октана и воды в качестве рабочих жидкостей. Вероятно, что значение $\check{S}_o$ соответствует площади всех пор, а $\check{S}_w$ – только гидрофильных. Следовательно, соотношение $\xi = \check{S}_w/\check{S}_o = 0.49$.

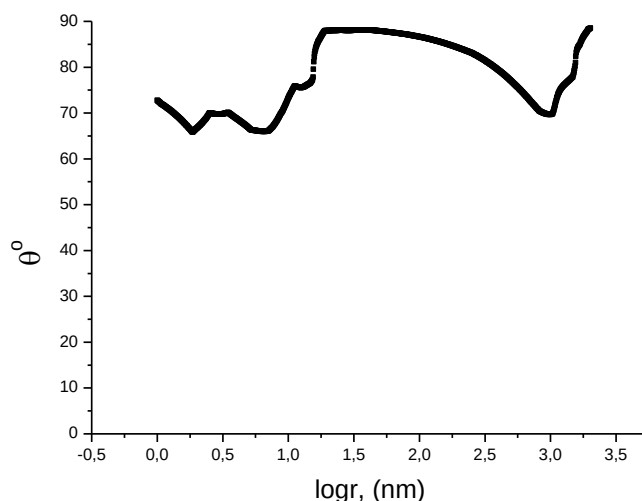


Рисунок 5.16 – Зависимость θ_w от $\log r$

Микрофотография обеих сторон GOR представлена на рисунке 5.17. Видно, что матовая сторона GOR более рельефна. Интересно посмотреть поперечный разрез бумаги (рис.5.17, снизу). Видно, что бумага представляет собой слоистую структуру. Неравномерности укладки объясняются складками наноллистов ОГ.

На рисунке 5.18 представлены ИК-спектры GOR. Видно, что спектры, полученные от разных сторон, практически идентичны по положению основных полос поглощения. Основное отличие заключается в том, что спектр от блестящей поверхности имеет большую интенсивность по сравнению с таковым от матовой поверхности. Связано это с более хорошим контактом блестящей поверхности с кристаллом приставки НПВО.

Согласно имеющимся в литературе данным [180–182], полосы поглощения в диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ можно приписать валентным колебаниям связей О–Н. Что касается происхождения узких ПП при 2919 и 2850 см^{-1} , то, по нашему мнению, они являются валентными колебаниями С–Н связей алифатических групп углеводородных загрязнений поверхности бумаги, которая хранилась на воздухе в химической лаборатории. ПП при 1733 см^{-1} относится к валентным колебаниям связей С=О в карбонильных группах и/или кетонах. Полоса поглощения при 1620 см^{-1} скорее всего является составной: вклад в эту полосу вносят как колебания двойных связей С=С [183], так и деформационные колебания молекул воды. ПП при 1162 см^{-1} относится к колебаниям связей С–ОН [184], а ПП при 1046 см^{-1} – к

колебаниям С-О связей, в том числе и алкокси- и эпоксидных групп [185]. ПП при 877 см^{-1} в ИК спектре ОГ также фиксировали также и другие авторы (см., например, [10]). Однако, отнесение этой ПП в литературе не было обнаружено. Вероятно, в этой области могут лежать деформационные колебания эпоксидных групп.

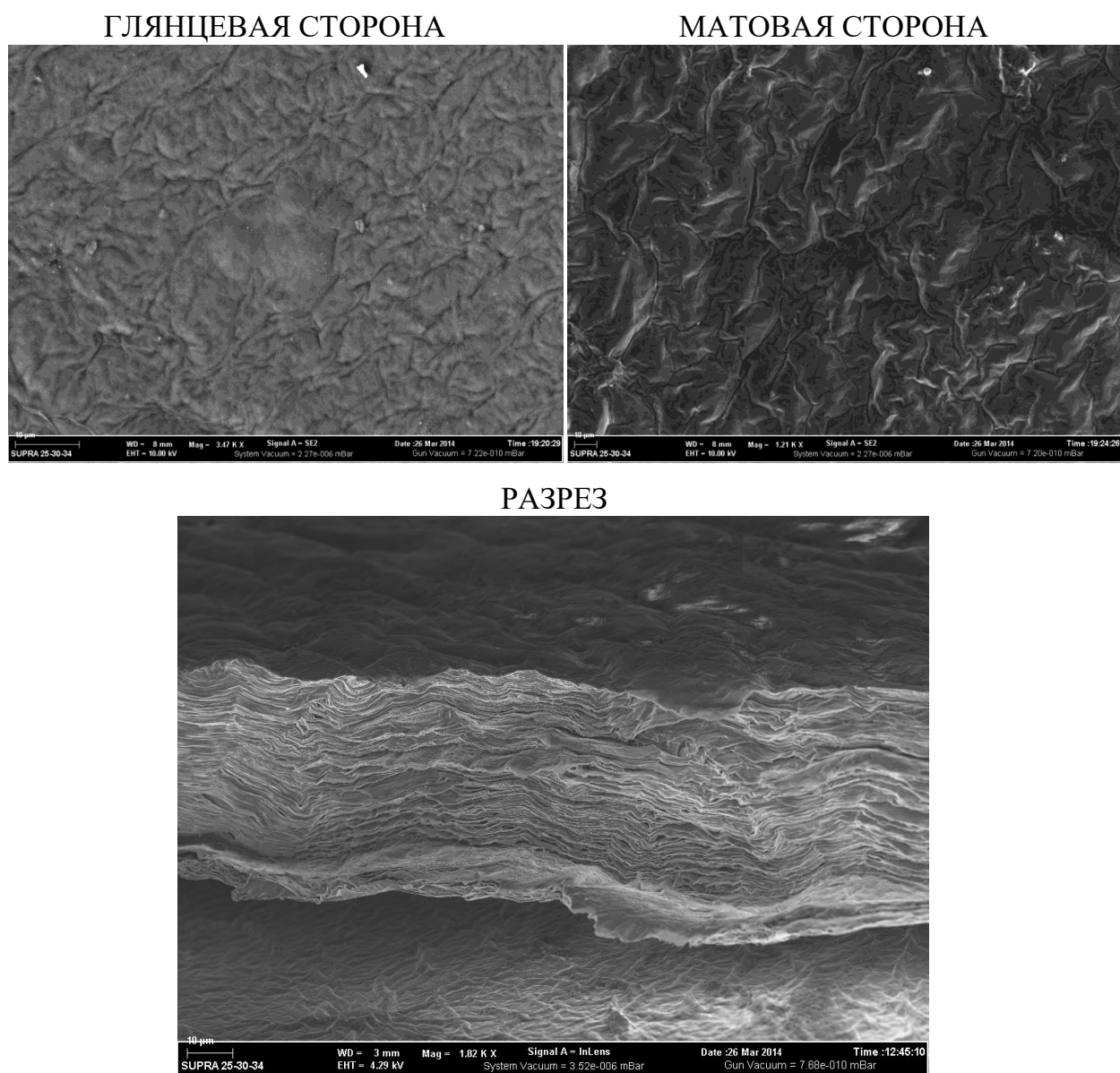


Рисунок 5.17 – Микрофотография поверхности GOR с разных сторон (сверху) Микрофотография поперечного разреза GOR (снизу). Разрез проведен до половины толщины бумаги. В верхней части снимка видна матовая поверхность бумаги. В средней части – поперечный разрез. Внизу – внутренний слой GOR

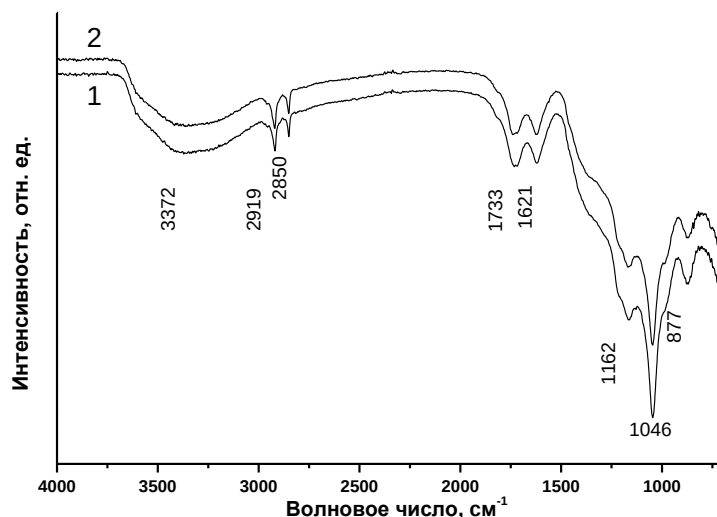


Рисунок 5.18 – ИК спектры отражения от блестящей (1) и матовой (2) сторон GOR

Обзорный РФЭС спектр показан на рисунке 5.19. Видно, что помимо углеродного и кислородного пика появляется также пик серы. Появление серы в образце связано с технологией получения оксида графита по методу Хаммерса [14]. Интенсивная отмывка оксида графита водой, видимо, не достаточна для полного удаления сернокислотных остатков, часть из которых может находиться в узких порах. Концентрация кислорода составляла 18–25 ат. % (разброс концентраций получен по результатам анализа в 4 точках, которые визуально отличались) для матовой стороны и 20–22 ат. % для блестящей стороны бумаги. Концентрации серы и хлора с обеих сторон бумаги были приблизительно одинаковы и составляли 0,6–1,3 ат.% и менее 0,2 ат. %, соответственно. Содержание азота на матовой стороне бумаги было около 1 ат. %, а на блестящей стороне не более 0,3 ат. %. Эти данные относятся к стандартному углу эмиссии $\varphi = 45^\circ$ (φ – угол между поверхностью образца и осью анализатора).

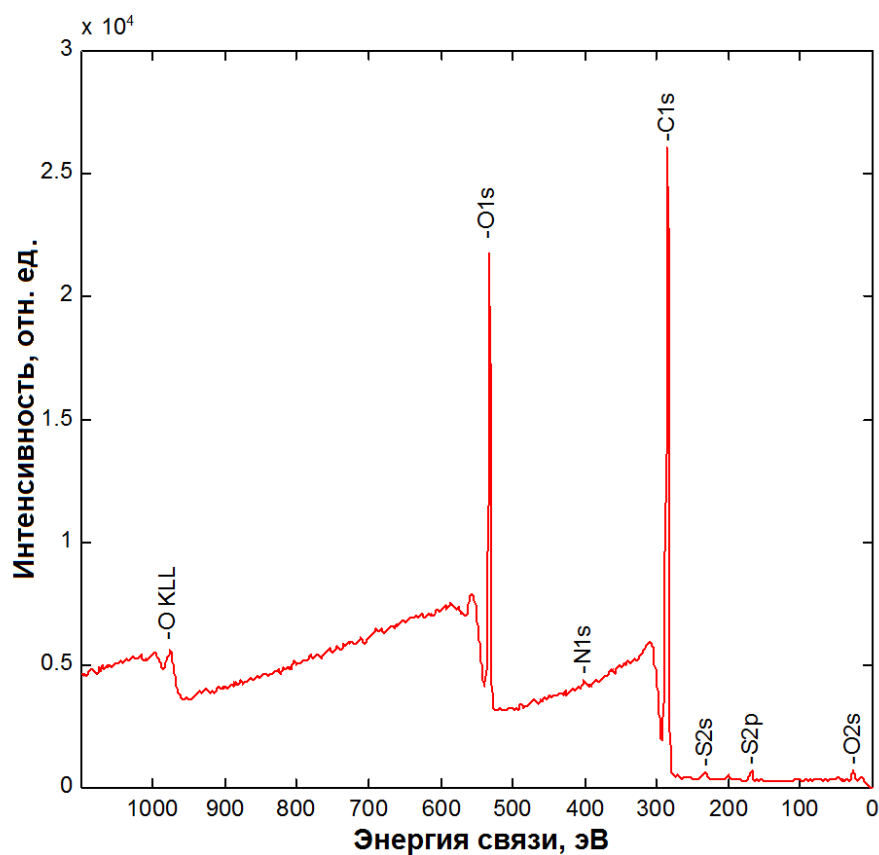


Рисунок 5.19 – Обзорный РФ спектр бумаги ОГ (глянцевая сторона). Пик хлора Cl2p, о котором упоминается в тексте, находится около 200 эВ

Для увеличения эффективной глубины анализа угол ϕ увеличили до 75°. При этом концентрация кислорода увеличилась примерно на 3 ат. % для обеих сторон GOP, концентрация азота в обр. № 2 уменьшилась с 1 до 0,5 ат. %, содержание серы не изменилось.

В спектрах C1s высокого энергетического разрешения GOP (рис. 5.20) можно видеть 3 пика: пик 1 (284,5 эВ) от атомов углерода, связанные с атомами углерода в сетке графена; пик 2 (286,5 эВ) от атомов углерода, связанных одинарной связью с атомом кислорода; пик 3 (288,5 эВ) от атомов углерода карбонильных групп. При увеличении угла ϕ наблюдаем увеличение относительной интенсивности пиков 2 и 3 (см., таблица 5.1). Эти изменения указывают на то, что при хранении на воздухе происходит восстановление приповерхностных слоев обеих сторон GOP.

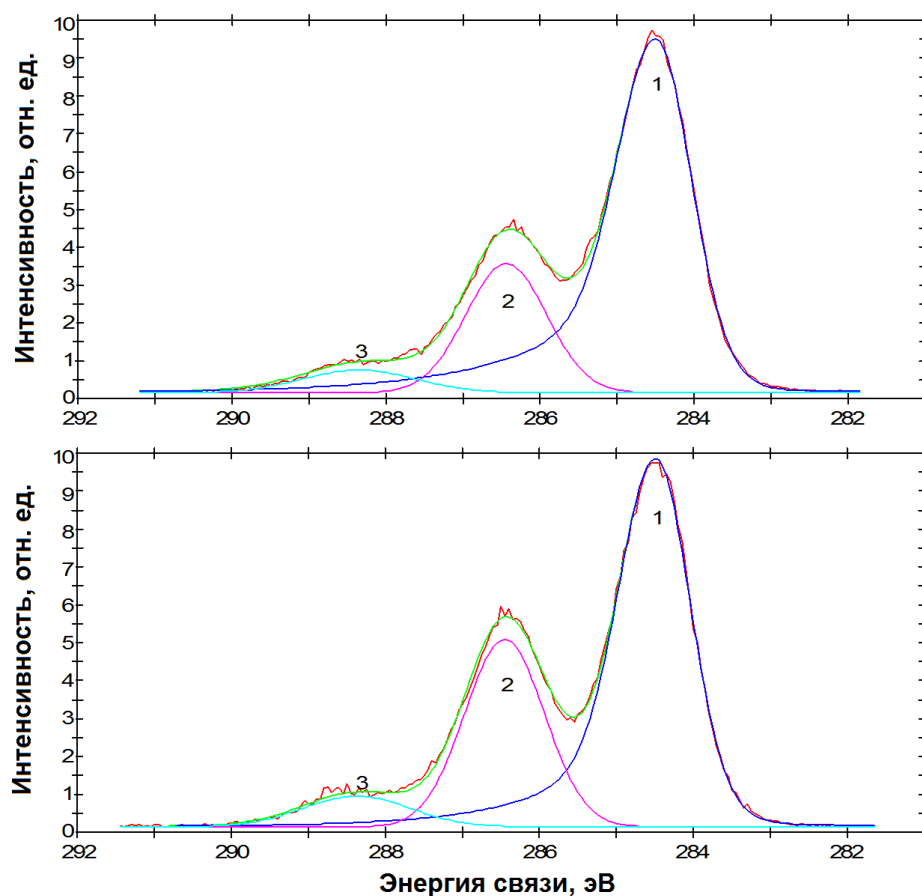


Рисунок 5.20 – Спектры C1s от блестящей стороны GOP для $\varphi = 45^\circ$ (верхний спектр) и $\varphi = 75^\circ$ (нижний спектр)

Таблица 5.1 Результаты аппроксимации спектров C1s GOP

сторона бумаги ОГ	θ	Относительная интенсивность пиков, $\pm 2\%$		
		Пик 1 284,5 eV	Пик 2 286,5 $\pm$ 0,1 eV	Пик 3 288,5 $\pm$ 0,2 eV
глянцевая	45°	71	24	5
	75°	62	31	7
матовая	45°	82	15	3
	75°	75	20	5

Поскольку в октане GOP не набухает, то программы, измеренные при его использовании в качестве измерительной жидкости, характеризуют структуру сухой мембраны. В воде GOP сильно набухает, причем этот процесс довольно медленный – стационарное состояние достигалось в течение суток. При этом толщина мембраны увеличилась приблизительно в 3 раза.

На рисунке 5.21 приведены соответственно интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для GOP,

полученные с использованием октана (1) и воды (2) в качестве измерительной жидкости.

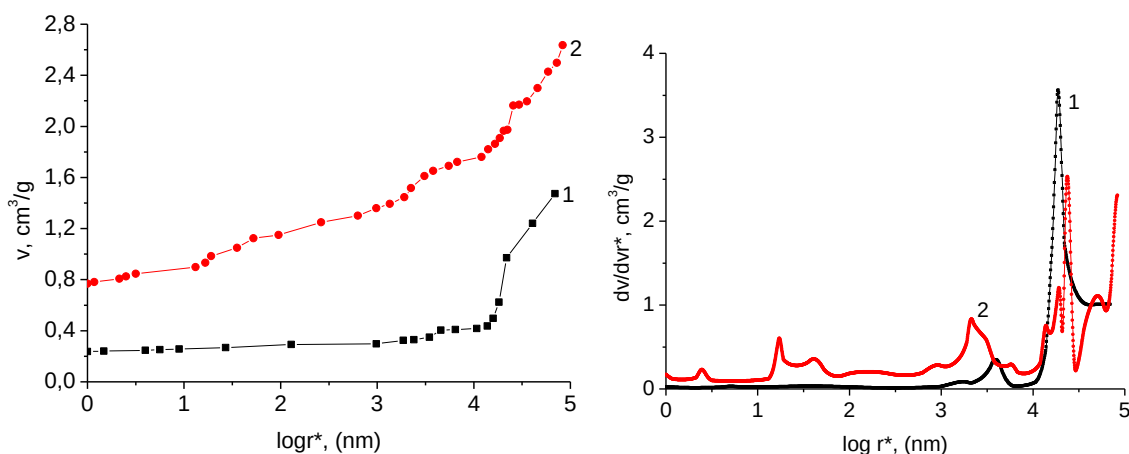


Рисунок 5.21 – Интегральные(слева) и дифференциальные(справа) кривые распределения объема пор по радиусам для GOP. Измерительные жидкости – октан (1) и вода (2)

Из данных, представленных на рисунке 5.21, можно сделать вывод о том, что при погружении сухой бумаги ОГ в воду ее пористость увеличивается с 1.47 до 2.64 $\text{см}^3/\text{г}$ вследствие набухания. При этом объем микропор ($r < 1$ нм) возрастает с 0.23 до 0.78 $\text{см}^3/\text{г}$, объем средних пор ($1 < r < 1000$ нм) возрастает с 0.17 до 0.97 $\text{см}^3/\text{г}$, а объем макропор ($r > 1000$ нм) снижается с 1.07 до 0.89 $\text{см}^3/\text{г}$. Удельная поверхность также возрастает с 648 до 2170 $\text{см}^2/\text{г}$.

На рисунке 5.22 приведено сравнение интегральных порограмм для ОГ и МЕГО, полученных с использованием воды в качестве измерительной жидкости. Видно, что в результате произведенного восстановления ОГ до МЕГО методом микроволновой эксфолиации произошло существенное изменение пористой структуры. Если в ОГ микропоры практически отсутствовали, то в МЕГО микропоры присутствуют в достаточно большом объеме (0.26 $\text{см}^3/\text{см}^3$). Вероятно, что микропорами в случае МЕГО являются дефекты в углеродной плоскости, образующиеся при выделении оксидов углерода (CO и CO_2) в процессе взрывной эксфолиации. При переходе от ОГ к МЕГО произошло также увеличение объема мезопор с 0.11 до 0.24 $\text{см}^3/\text{см}^3$. Интересно, что величина площади удельной поверхности $\check{S}$ при этом очень мало изменилась: с 2170 до 2400 $\text{м}^2/\text{г}$.

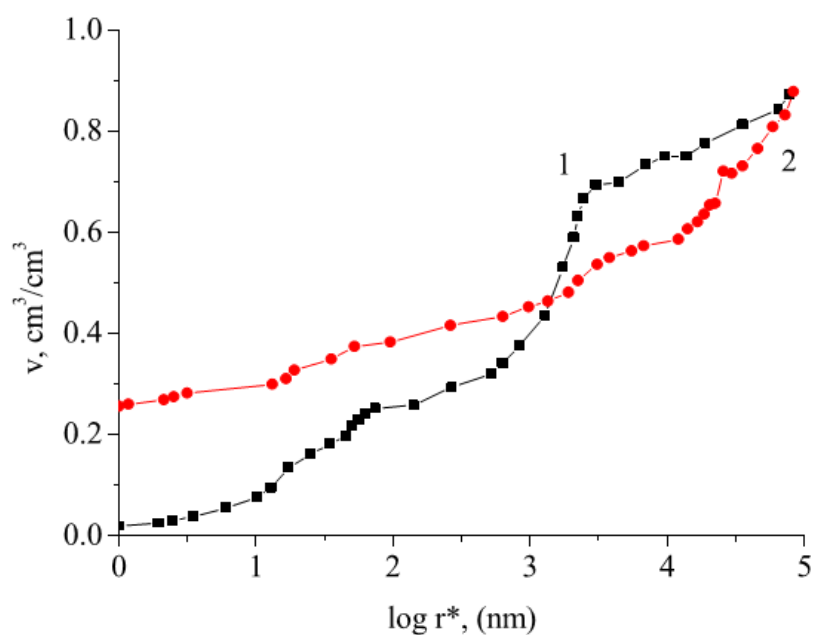


Рисунок 5.22 – Сравнение интегральных порограмм для ОГ и МЕГО, измеренных методом МЭКП с использованием воды в качестве измерительной жидкости

На рисунке 5.23 приведены изотермы десорбции воды для ОГ и МЕГО, измеренные при 25 °С. Кроме характеристики сорбционных свойств этих материалов, эта информация важна при использовании их в водородо–воздушных топливных элементах, в которых вода является продуктом реакции.

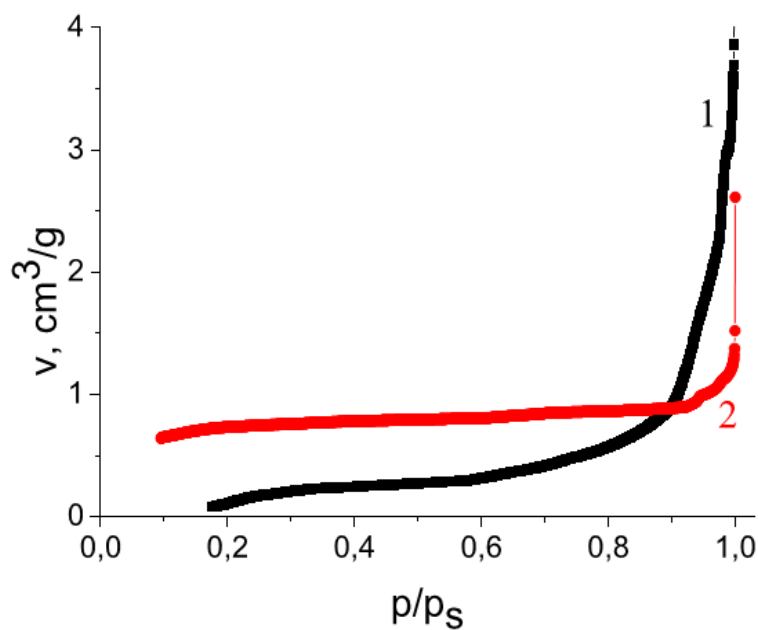


Рисунок 5.23 – Изотермы десорбции воды для ГО и МЕГО, измеренные методом МЭКП при 25°C

Пример ЦВА (от 10 до 100 мВ/с) для МЕГО в кислотном электролите показано на рисунке 4.24. Полученные зависимости прямоугольной формы характерны для углеродных материалов [186].

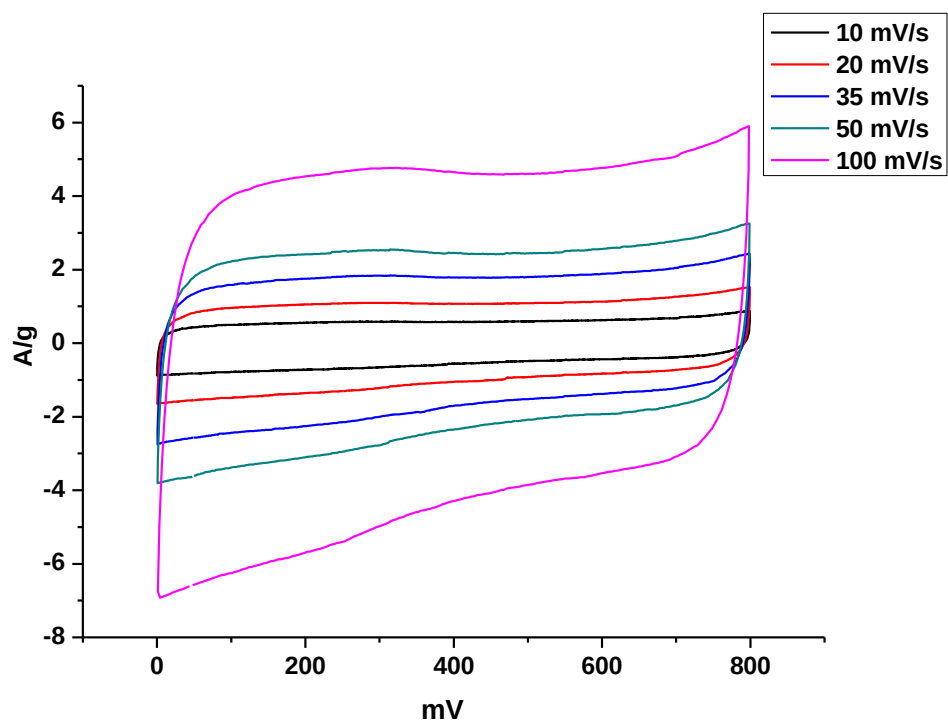


Рисунок 5.24 – ЦВА кривые для СК с разной скоростью развертки от 10 до 100 мВ/с

Для оценки удельной емкости C часто используют гальваностатический метод [186–191]. На рисунке 5.25 представлены заряд-разрядные кривые для исследуемого конденсатора. Для расчета выбрали разрядную кривую с минимальным значением тока. Расчет проводили по формуле 1 (смотри экспериментальную часть). В результате получили, что C равно приблизительно 250 Ф/г. Кулоновская эффективность СК, рассчитанная из представленных на рис. 10 кривых, выше 90% (при плотности тока 1.14 А/г – выше 98%).

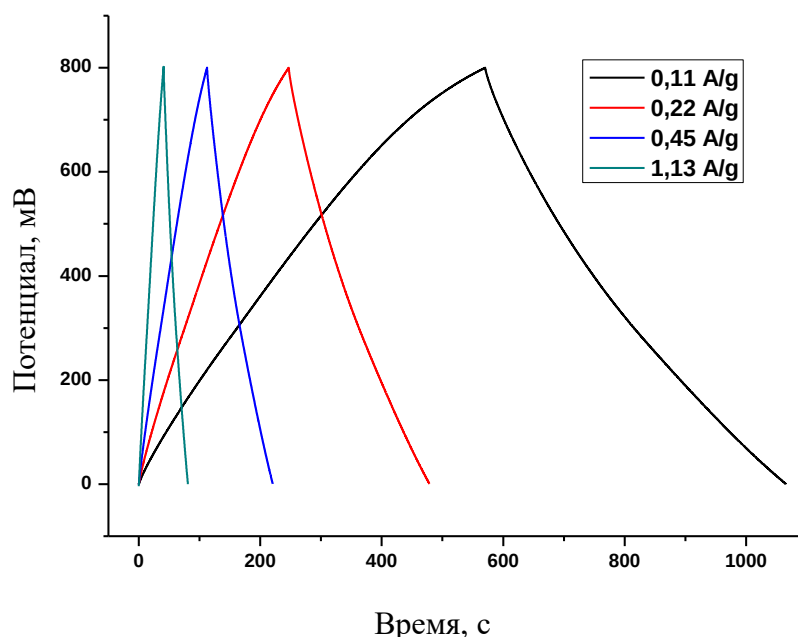


Рисунок 5.25 – Гальваностатические зарядно-разрядные кривые СК

На начальном этапе циклирования наблюдается небольшое понижение удельной емкости нашего конденсатора (рисунок 5.26). Однако вплоть до 1500 цикла (более длительного циклирования не проводили) она остается выше 200 Ф/г.

Объяснение более высокой удельной емкости электродов из МЕГО по сравнению с активированными углями мы видим в особенности строения МЕГО, которое проявляется в сравнении ее удельной поверхности, измеренной разными методами. Действительно, величина удельной поверхности МЕГО, измеренная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, оказалась равной 600 м²/г, что в 4 раза меньше, чем величина $\check{S}$, измеренная по октану.

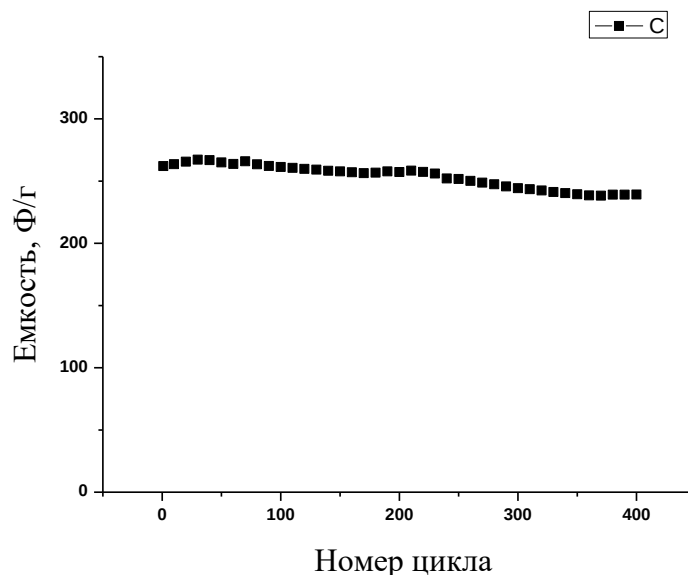


Рисунок 5.26 – Зависимость удельной емкости от числа циклов для изучаемого СК

Также была сделана оценка площади удельной поверхности МЕГО на основании удельной емкости, рассчитанной из гальваностатических разрядно–зарядных кривых. Перед измерениями емкости проводилось циклирование электрохимической ячейки в интервале потенциалов от 0.1 до 0.9 В.

Гальваностатические кривые измерялись в растворе 32% КОН + 6% LiОН при плотности тока 0.6 А/г. При существенно меньших токах емкость была значительно больше емкости двойного электрического слоя вследствие влияния псевдоемкости редокс–реакций поверхностных групп, а при существенно больших токах емкость была значительно меньше ДЭС емкости, вследствие омических потерь [192]. Рассчитанная из этих кривых удельная емкость $C = 210$ Ф/г [193].

Учитывая сильное влияние гидрофильно–гидрофобных свойств высокодисперсных углеродных материалов на их емкостные характеристики в водных растворах и на основании данных [87, 194], для приближенной оценки величины удельной поверхности мы приняли, что для концентрированных водных растворов удельная емкость двойного электрического слоя $C_{EDL} \sim 20$ мкФ/см² гидрофильной поверхности (S_{phil}), где S_{phil} определялась МЭКП [194].

Величину полной удельной поверхности S мы оценивали по соотношению:

$$S_{EDL} \sim (C / C_{EDL}) / \xi, \quad (5.2)$$

где C – полученная емкостным методом удельная емкость в Ф/г , ξ определялось МЭКП. Следует отметить, что принятая нами величина $C_{\text{EDL}} \sim 20 \text{ мкФ/см}^2$ гидрофильной поверхности очень близка к классической величине $C_{\text{дэс}}$ для Pt [174].

Из соотношения (5.2) была сделана следующая оценка величины

$S_{\text{EDL}} = (210 / 20 \times 10^{-6}) / 0.49 = 2140 \text{ м}^2 / \text{г}$. Эта величина в 3.6 больше величины S , определенной методом БЭТ.

Таким образом, было показано что, во-первых, МЭКП и емкостной метод дают близкие величины удельной поверхности, и во-вторых, что эти величины в 3.6 – 4 раза больше соответствующей величины, полученной методами БЭТ. По нашему мнению, сильно заниженная величина удельной поверхности, полученная методом БЭТ, объясняется тем, что графеновые листы, как известно, прилипают друг к другу, образуя стопки, а молекулы азота при низкой температуре около – 200°C не проникают между отдельными графеновыми слоями. С другой стороны, хорошо смачивающие углеродные материалы (особенно при комнатной температуре) молекулы октана, применявшегося в МЭКП, благодаря расклинивающему давлению, в процессе измерений внедряются между отдельными графеновыми слоями и тем самым существенно увеличивают межфазную поверхность. Анодно-катодная поляризация МЕГО в концентрированных водных электролитах при комнатной температуре также, как октан, создает расклинивающее давление (вследствие наличия в МЕГО существенной доли гидрофильной поверхности (~50%)) и обеспечивает величины удельной поверхности, близкие к полученным МЭКП. Таким образом, МЭКП и метод измерения электрохимической емкости позволяют оценивать величины удельной поверхности, реализуемые для рабочих условий электрохимических экспериментов.

Следует отметить, что аналогичные результаты в [194] были получены для SWCNT и MSCNT. Было показано, во-первых, что величины S_{EDL} и S_{MSCP} близки между собой, а с другой стороны они в 2.8–5.2 раза больше, чем $S_{\text{вет}}$. Это явление было объяснено аналогично приведенному здесь объяснению для МЕГО. Сильно заниженные величины удельной поверхности, полученные метом БЭТ и родственными ему методами, объясняются тем, что углеродные нанотрубки (УНТ), как известно, прилипают друг к другу, образуя агломерат или тяжи, а молекулы азота при низкой температуре около – 200 °C не проникают между отдельными трубками.

С другой стороны, хорошо смачивающие углеродные материалы (особенно при комнатной температуре) молекулы октана, применявшегося в МЭКП, благодаря расклинивающему давлению в процессе измерений внедряются между отдельными УНТ и тем самым существенно увеличивают межфазную поверхность. Анодно-катодная поляризация УНТ в концентрированных водных электролитах при комнатной температуре также, как октан, создает расклинивающее давление (вследствие наличия в УНТ существенной доли (около 50%) гидрофильной поверхности) и обеспечивает величины удельной поверхности, близкие к полученным МЭКП.

5.4. Выводы по главе 5

1 По своим проводящим свойствам пленки ОГ похожи на пленки типичного протонного проводника ФСК/ПВС.

2 Максимальной проводимости пленки ОГ достигают при помещении их над растворами кислот с содержанием кислоты существенно меньшим, чем в растворах кислот при их максимальной проводимости.

3 Резкое падение проводимости пленки ОГ при помещении ее в пары концентрированной кислоты связано с быстрым обезвоживанием пленки вследствие поглощения паров воды кислотой.

4 Был изготовлен суперконденсатор, основные компоненты которого состоят из углеродных материалов, полученных через оксид графита. В частности, электроды были изготовлены из оксида графена, восстановленного при микроволновой эксфолиации (МЕГО), а сепаратор – из бумаги, которая образуется при осаждении водной суспензии оксида графена.

5 Установлено, что удельная емкость электродов из МЕГО в 1М H_2SO_4 составляет приблизительно 200 Ф/г, что превышает удельную емкость электродов из активированного угля. Были проведены измерения емкости двойного электрического слоя в растворе 32% KOH + 6% LiOH в области токов, в которой емкость почти не зависела от тока. Из полученных гальваностатических зарядно–разрядных кривых была рассчитана удельная емкость C_{EDL} (210 Ф/г), которая соответствует удельной поверхности S_{EDL} , равной 2140 м² /г. При измерении удельной поверхности методом эталонной контактной порометрии была получена

близкая величина $\check{S}_o = 2400 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако метод БЭТ дает существенно более низкую величину – $600 \text{ м}^2/\text{г}$. По нашему мнению, заниженная величина удельной поверхности, полученная методом БЭТ, объясняется тем, что молекулы азота при температуре приблизительно равной 200°C не проникают между отдельными графеновыми слоями. С другой стороны, хорошо смачивающие углеродные материалы молекулы октана, благодаря расклинивающему давлению, в процессе измерений методом МЭКП при комнатной температуре внедряются между отдельными графеновыми слоями и тем самым существенно увеличивают межфазную поверхность. Анодно-катодная поляризация МЕГО в концентрированных водных электролитах при комнатной температуре также создает расклинивающее давление и обеспечивает высокие величины удельной поверхности. Таким образом, МЭКП и метод измерения электрохимической емкости позволяют оценивать величины удельной поверхности, реализуемые для рабочих условий электрохимических экспериментов.

Бумага из оксида графена, которая была использована в качестве сепаратора, была охарактеризована разными физико-химическими методами. Установлено, что плотной укладке наноллистов оксида графена препятствуют складки, которые можно видеть с помощью СЭМ. Однако в местах, где такие складки отсутствуют, наноллисты сближаются на расстояние $0.81\text{--}0.88 \text{ нм}$. Методами ИК и РФЭС спектроскопии показано присутствие в составе бумаги ОГ таких функциональных групп как гидроксильные, эпоксидные и карбонильные. При хранении на воздухе происходит восстановление приповерхностных слоев обеих сторон бумаги ОГ. Хранение GOR в воде увеличивает ее объем в 3 раза. Методом эталонной контактной порометрии была также исследована пористая структура ОГ при использовании воды в качестве измерительной жидкости. Были получены высокие величины пористости и площади удельной поверхности, $87.8 \text{ объемных } \%$ и $2170 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Бумага из оксида графена, пропитанная водой или водными растворами кислот, обладает свойствами, похожими на свойства мембран типа Нафион (большая гидрофильность, высокая пористость и удельная поверхность, а также значительная величина протонной проводимости). Поэтому можно надеяться на успешное использование бумаги ОГ в качестве протон-обменных мембран СК.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Графеновые 3D материалы ГМ1 и ГМ2, первый из которых получается при взрывной эксфолиации оксида графита, а второй – при взрывной эксфолиации графита, интеркалированного трифторидом хлора, изучены методами элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК и КР спектроскопии, и сканирующей электронной микроскопии. Были измерены также удельные поверхности, размеры пор и электропроводность сравниваемых материалов (данные представлены в Таблице 3.3). Методом РФЭС установлено, что в результате взрывной обработки в обоих материалах увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание элементов, входящих в состав функциональных групп. Проведенные сравнительные исследования показали, что состав газов, образующихся при получении ГМ1, является менее вредным, чем при получении ГМ2. Однако, ГМ2 обладает более высокой проводимостью и большими размерами графеновых кристаллитов. Продемонстрирована возможность выделения из изучаемых 3D материалов суспензии графеновых наноллистов.

2. Впервые показано, что пленка оксида графена может быть использована в качестве сепаратора суперконденсатора на основе полианилина. Изготовлен тонкопленочный суперконденсатор, состоящий из ПАНИ электродов, разделенных сепаратором из глубоко окисленного оксида графена. Емкость конденсатора составила приблизительно 150 Ф в расчете на один грамм суммарного веса электродов, сепаратора и электролита (вес токоъемников не учитывался). Емкость суперконденсатора уменьшилась только на 10 % после 1500 циклов зарядки–разрядки.

3. Максимальной проводимости пленки оксида графена достигают при помещении их над растворами кислот с содержанием кислоты существенно меньшим, чем в растворах кислот при их максимальной проводимости. Резкое падение проводимости пленки оксида графена при помещении ее в пары концентрированной кислоты связано с быстрым обезвоживанием пленки вследствие поглощения паров воды кислотой.

4. Установлено, что плотной укладке наноллистов оксида графена при формировании пленки или бумаги препятствуют складки, которые можно видеть с

помощью СЭМ. Однако в местах, где такие складки отсутствуют, наноллисты сближаются на расстояние 0.81–0.88 нм. Методами ИК и РФЭС спектроскопии показано присутствие в составе мемbrane из оксида графена таких функциональных групп как гидроксильные, эпоксидные и карбонильные. При хранении на воздухе происходит восстановление приповерхностных слоев обеих сторон бумаги. Хранение мембраны из оксида графена в воде увеличивает ее объем в 3 раза. Методом эталонной контактной порометрии была также исследована пористая структура оксида графена при использовании воды в качестве измерительной жидкости. Были получены высокие величины пористости и площади удельной поверхности, 87.8 об. % и 2170 м²/г соответственно.

5. Разработана методика выделения спектра C1s от наноллистов оксида графена из суммарного C1s спектра композита полианилин-оксида графена. Установлено, что в ходе полимеризации анилина в присутствии оксида графена происходит частичное восстановление последнего.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, "Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors" // Carbon. – 2010. – 48. – P. 2118–2122.
2. J. Yan, T. Wei, Z.J. Fan, W.Z. Qian, M.L. Zhang, X.D. Shen, F. Wei // J. Power Sources. – 2010. – 195. – 3041.
3. Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. // J. Power Sources. – 2006. – 157. – 11.
4. Meryl, S. D.; Sungjin, P.; Yanwu, Z.; Jinho, A.; Rodney, R. S. // Nano Lett. – 2008. – 8. – 3498.
5. P. Simon, Y. Gogotsi // Nat. Mater. – 2008. – 7. – 845.
6. J. R. Miller, P. Simon // Science. – 2008. – 321. – 651.
7. О.Н. Шорникова, Н.В. Максимова, В.В. Авдеев / Связующие для полимерных композиционных материалов, Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы», Москва 2010.
8. B. E. Conway, Electrochemical Supercapacitors—Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic/Plenum, New York. – 1999.
9. R.Kotz and M. Carlen // Electrochim. Acta, 2000 – V. 45 – P. 2483.
10. E. Frackowiak and F. Beguin // Carbon. – 2001. – V. 39 – P. 937.
11. M. Inagaki, New Carbons; Control of Structure and Functions, Elsevier, Amsterdam. – 2000.
12. R. C. Bansal, J. Donnet and F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker, New York. – 1988
13. Brodie B.C. // Ann. Chim. Phys. – 1860 – V. 59. – P. 466-472.
14. W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – 80 (6) – 1339.
15. Yazami R., Touzain P., // Synth. Met. 1985 – 12 – P. 499–503.
16. Mermoux M., Yazami R., Touzain P. // J. Power Sources. – 1987. – 20. – P. 105–110.
17. Cassagneau T., Fendler J.H. // Adv. Mater. – 1998. – 10. – 877.
18. Hwa T., Kokufuta E., Tanaka T. // Phys. Rev. A. – 1991. – V. 44 – P. 2235–2238.

19. Wen X., Garland C.W., Hwa T., Kardar M., Kokufuta E., Li Y., Orkisz M., Tanaka T. // *Nature*. – 1992. – V. 355 – P. 426–428.
20. Geim A.K., Novoselov K.S. // *Nat. Mater.* – 2007. – 6. – P. 183–191.
21. U. Hofmann and R. Holst, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* – 1939. – V. 72. – P. 754–771.
22. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dekany // *Chem. Mater.* – 2006 – V. 18 – P. 2740–2749.
23. G. Ruess // *Monatsh. Chem.*, 1946 – 76 –, P. 381–417.
24. M. Mermoux, Y. Chabre and A. Rousseau // *Carbon*, 1991 – 29 – P. 469–474.
25. M. Dubois, J. Giraudet, K. Guerin, A. Hamwi, Z. Fawal, P. Pirotte and F. Masin // *J. Phys. Chem. B*, 2006. – V. 110. – P. 11800–11808.
26. W. Scholz and H. P. Boehm // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1969. – V. 369 – P. 327–340.
27. A. Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski // *J. Phys. Chem. B*. – 1998 – 102. – P. 4477–4482.
28. H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – 287. – P. 53–56.
29. S.Park, J.An, R.D.Piner, I.Jung, D.Yang, A.Velamakanni, S.T.Nguyen, R.S.Ruoff, Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets, *Chem. Mater.* – 2008. – 20. – P. 6592–6594.
30. M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – V. 114. – N. 14. – P. 6426–6432.
31. Stankovich S. Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguen S.B.T., Ruoff S.R. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – P. 1558–1565.
32. S. Stankovich, Richard D. Piner, Xinqi Chen, Nianqiang Wu, SonBinh T. Nguyen and Rodney S. Ruoff. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate) // *Journal of Materials Chemistry* – 2006. – V.16. – P. 155–158.

33. Lomeda J.R., Doyle C.D., Kosynkin D.V., Hwang W.-F., and Tour J.M. Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* –2008. – V. 130. – P. 16201.
34. A.J.Patil, J.L.Vickery, T.B.Scott, S.Mann. Aqueous Stabilization and Self-Assembly of Graphene Sheets into Layered Bio-Nanocomposites using DNA. *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 3159–3164.
35. Е.Д. Грайфер, В.Г. Макотченко, А.С. Назаров, С.-Дж. Ким, В.Е.Федотов. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // *Успехи химии* – 2011. – Т. 80. – № 8 – С.784–804.
36. Jang j. // *Adv. Polym. Sci.* – 2006. – 199.
37. Fusalba F., Gouerec p., Belanger D. // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – 148.
38. Hu C.C., Chu C.H., *Mater. Chem. Phys* 2000. – 65. – P. 329–338.
39. Ryu K.S., Kim K.M., Park N.-G., Park Y.J., Chang S.H., *J. Power Sourcs* 2002. – 103, P. 305–309.
40. Gupta V., Miura N., *Electrochem. Solid-State lett.* 2005 – 8. – P. 630–632.
41. Belanger D., Ren X., Davey J., Uribe F., Gottesfeld S S. // *J. Electrochem. Soc.* –2000. – 147. – P. 2923–2929.
42. Frackowiak E., Khomenko V., Jurewicz K., Lota K., Beguin F. // *J. Power sources.* – 2006. – 153. – P. 413–418.
43. Jurewicz K., Delpeux S., Bertagga V., Beguin F., Frackowiak E. // *Chem., Phys Lett.* – 2001. – 347. –P. 36–40.
44. Graeme A. Snook, George Z. Chen, Derek J. Fray, Mark Hughes, Milo Shaffer, Studies of deposition of and charge storage in polypyrrole–chloride and polypyrrole–carbon nanotube composites with an electrochemical quartz crystal microbalance // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 2004. – V. 568. – P. 135–142.
45. S.A Hashmi, H.M Upadhyaya, Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte // *Solid State Ionics* – 2002. – V. 152–153. – P. 883–889.
46. S.K. Tripathi, Ashok Kumar, S.A. Hashmi, Electrochemical redox supercapacitors using PVdF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode // *Solid State Ionics* – 2006. – V. 177 – I. 33–34 – P. 2979–2985.

47. H. He, T. Riedl, A. Lerf and J. Klinowski // *J. Phys. Chem.* – 1996. – 100 – P. 19954–19958.
48. J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon // *Langmuir*. – 2008 – V. 24. – P. 10560–10564.
49. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen // *ACS Nano*. – 2008. – V. 2. – P. 463–470.
50. Graeme A. Snook, Pon Kao, Adam S. Best Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources* – 2011. – V. 196. – P. 1–12.
51. C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello Characterization by impedance spectroscopy of a polymer-based supercapacitor // *Electrochim. Acta* – 1995. – V. 40 – P. 2223–2228.
52. Шишов М. А. Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике // *Молодой ученый*. – 2012. – №11. – С. 4–13.
53. Zhang J., Kong L.- B., Wang B., Luo Y.- C., Kang L. In- situ electrochemical polymerization of multi- walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors. // *Synt. Metals*. – 2009. – 159(3–4). – P.260–266.
54. Cochet M., Louarn G., Quillard S., Buisson J.P., Lefrant S. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II // *J. of Raman Spectroscopy*. – 2000. – 31(12). – P.1041–1049.
55. Du X.S., Xiao M., Meng Y.Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites // *European Polymer Journal*. – 2004. – 40(7). – P.1489– 1493.
56. Sivakkumar S.R., Kim W.J., Choi J.A., MacFarlane D.R., Forsyth M., Kim D.- W. Electrochemical performance of polyaniline nanofibres and polyaniline/multi- walled carbon nanotube composite as an electrode material for aqueous redox supercapacitors // *J. of Power Sources*. – 2007. – 171(2). – P.1062–1068.
57. Sun Y. Wilson S.R., Schuster D.I. High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents. *JACS* – 2001. – 123(22). – P.5348–5349.
58. Wang Y.- G., Li H.- Q., Xia Y.- Y. Ordered whiskerlike polyaniline grown on the surface of mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance // *Adv. Mater.* – 2006. – 18(19). – P.2619–2625.

59. Da- Wei Wang, Feng Li, Jinping Zhao, Wencai Ren, Zhi- Gang Chen, Jun Tan, Zhong- Shuai Wu, Ian Gentle, Gao Qing Lu, and Hui- Ming Cheng. Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In Situ Anodic Electropolymerization for High- Performance Flexible Electrode // *Acs Nano*. – 2009. – 3(7). – P.1745–1752.
60. Hualan Wang, Qingli Hao, Xujie Yang, Lude Lu, and Xin Wang Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite with Polyaniline // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2010. – 2(3). – P.821–828.
61. Qiong Wu, Yuxi Xu, Zhiyi Yao, Anran Liu, and Gaoquan Shi. Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2010. – 4(4). – P.1963–1970.
62. Jingjing Xu, Kai Wang, Sheng- Zhen Zu, Bao- Hang Han, and Zhixiang Wei Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2010. – 4(9). – P.5019–5026.
63. Jun Yan, Tong Wei, Bo Shao, Zhuangjun Fan, Weizhong Qian, Milin Zhang, Fei Wei Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance // *Carbon*. – 2010. – 48(2). – P. 487–493.
64. Mao L. Zhang K. Chan H.S.O., Wu J.S. Surfactant- stabilized graphene/polyaniline nanofiber composites for high performance supercapacitor electrode // *J. of Materials Chem*. – 2012. – 22(1). – P.80–85.
65. Li J., Xie H.Q., Li Y., Liu J., Li Z.X. Electrochemical properties of grapheme nanosheets/polyaniline nanofibers composites as electrode for supercapacitors // *J. of Power Sources*. – 2011. – 196(24). – P.10775–10781.
66. Lu X.J., Dou H., Yang S.D., Hao L., Zhang L.J., Shen L.F., Zhang F., Zhang X.G. Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film // *Electrochimica Acta*. – 2011. – 56(25). – P.9224–9232.
67. Wang H.L., Hao Q.L., Yang X.J., Lu L.D., Wang X. A nanostructured graphene/polyaniline hybrid material for supercapacitors // *Nanoscale*. – 2010. – 2(10). – P.2164–2170.

68. Zhang K., Zhang L.L., Zhao X.S., Wu J.S. Graphene/Polyaniline Nanoriber Composites as Supercapacitor Electrodes // *Chemistry of Materials*. – 2010. – 22(4). – P.1392–1401.
69. Yan J., Wei T., Fan Z.J., Qian W.Z., Zhang M.L., Shen X.D., Wei F. Preparation of grapheme nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors // *J. of Power Sources*. – 2010. – 195(9). – P.3041–3045.
70. Liu S., Liu X.H. Li Z.P., Yang S.R., Wang J.Q. Fabrication of free- standing graphene/polyaniline nanofibers composite paper via electrostatic adsorption for electrochemical supercapacitors // *New Journal of Chemistry*. – 2011. – 35(2). – P.369–374.
71. Gomez H., Ram M.K. Alvi F., Villalba P., Stefanakos E., Kumar A. “Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors” // *J. of Power Sources*. – 2011. – 196(8). – P.4102–4108.
72. Cristina Gómez-Navarro, R. Thomas Weitz, Alexander M. Bittner, Matteo Scolari, Alf Mews, Marko Burghard, Klaus Kern, Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets // *Nano Lett.* – 2007. – 7 (11). – P. 3499–3503.
73. Jeremy T. Robinson, F. Keith Perkins, Eric S. Snow, Zhongqing Wei, Paul E. Sheehan, Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors // *Nano Lett.* – 2008. – 8 (10). – P. 3137–3140.
74. Yao Yao, Xiangdong Chen, Jinfeng Zhu, Baoqing Zeng, Zuquan Wu, Xiaoyu Li, The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films // *Nanoscale Research Letters* – 2012. – 7. –363.
75. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др., «Электронная спектроскопия» // Москва «Мир». – 1971.
76. В.И. Нефедов, «Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии», Москва. – 1973.
77. В.И. Нефедов, Н.П. Сергушин, И.М. Банд и др. // *Изв. СО АН СССР*. – 1975. – 4. – 72.
78. Вест А. Химия твердого тела: теория и приложения.-М.:Мир. – 1988.
79. Пархоменко Ю. Н. Спектроскопические методы исследования часть 1: лабораторный практикум – М.: МИСиС. – 1999.

80. Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E. In J. Chastain (Eds) // Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Eden Prairie MN–1992.
81. Beamson G. and Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers // John Wiley & Sons Ltd, Chichester-1992.
82. Нефедов В. И. // Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия – 1984.
83. G. Speranza, N. Laidani, Measurement of the relative abundance of sp² and sp³ hybridised atoms in carbon based materials by XPS: a critical approach // Diamond and Related Materials. – 2004. – 13. – 445–450.
84. Y.M. Shulga, S.A. Baskakov, V.A. Smirnov, N.Y. Shulga, K.G. Belay, G.L. Gutsev // Journal of Power Sources – 2014. – V. 245. – P. 33–36.
85. Selig H., Sander W.A., Vasile M.J., Stevie F.A., Gallagher P.K., Ebert L.B. // J. Fluor. Chem. – 1978. – V.12. – № 5. – P.397.
86. Yu.M. Volfkovich, V.S.Bagotzky, The method of standard porosimetry // J. Power Sources – 1994. – 48. – P. 327–348.
87. Yu.M. Volfkovich, V.S. Bagotzky, V.E. Sosenkin, I.A. Blinov, The Standard Contact Porosimetry. In: Colloid and Surfaces // A: Physicochemical and Engineering Aspects – 2001. – 187–188. – 349–365.
88. Moulder J. F. // Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. J. Chastain, & R. C. King (Eds.). Eden Prairie, MN: Physical Electronics. – 1995.
89. Д. Бриггса, М.П. Сиха. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Мир, М. – 1987.
90. Буравов Л. И., Зверев В. Н., Казакова А. В., Куш Н. Д., Манаков А. И. // Приборы и техника эксперимента. – 2008. – Т. 51. – № 1. – С. 169.
91. Chen Z., Ren W., Gao L., Liu B., Pei S., and Cheng H.M. // Nature Materials. 2011. – V. 10. – № 6. – P. 424.
92. Cao X., Shi Y., Shi W., Lu G., Huang X., Yan Q., Zhang Q., Zhang H. // Small. – 2011. – V. 7. – № 22. – P. 3163.
93. Ji H., Zhang L., Pettes M.T., Li H., Chen S., Shi L., Piner R., and Ruoff R.S. // Nano Lett. 2012. V. 12. – № 5. – P. 2446.

94. Pettes M.T., Ji H., Ruoff R.S., and Shi L. // Nano Lett. – 2012. – V. 12. – № 6. P. 2959.
95. Bi H., Huang F., Liang J., Tang Y., Lu X., Xie X., and Jiang M. // J. Mater. Chem. – 2011. – V. 21. – № 43. – P. 17366.
96. Li X., Zhao T., Wang K., Yang Y., Wei J., Kang F., Wu D., and Zhu H. // Langmuir. – 2011. – V. 27. – № 19. – P. 12164.
97. Chan-Park B., Li C.M., Chen P. // Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 4865.
98. Yavari F., Chen Z., Thomas A.V., Ren W., Cheng H.-M., Koratkar N. // Sci. Rep. 2011. – V. 1. – P. 166.
99. Li X., Sun P., Fan L., Zhu M., Wang K., Zhong M., Wei J., Wu D., Cheng Y., Zhu H. // Sci. Rep. – 2012. – V. 2. – P. 395.
100. Yong Y.-C., Dong X.-C., Chan-Park M.B., Song H., and Chen P. // ACS Nano. – 2012. – V. 6. – № 3. – P. 2394.
101. Dong X., Wang J., Wang J., Chan-Park M.B., Li X., Wang L., Huang W., Chen P. // Mater. Chem. Phys. 2012. – V. 134. – № 2–3. – P. 576.
102. Zhao C., Wang X., Wang S., Wang Y., Zhao Y., Zheng W. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – № 2. – P. 1184.
103. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A.; Piner R.D.; Ruoff R. S. // Carbon. – 2010. – V. 48. – № 7. – P. 2118–2122.
104. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Ganesh K. J., Cai W., Ferreira P.J., Pirkle A., Wallace R.M., Cychosz K.A., Thommes M., Su D., Stach E.A., Ruoff R.S. // Science. 2011. V. 332. – P. 1537–1541.
105. Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Дремова Н.Н., Шульга Н.Ю., Скрылева Е.А. // Фундаментальная и прикладная физики. – 2012. V.1. – № 1. P. 7.
106. Makotchenko V. G., Grayfer E. D., Nazarov A. S., Kim S.-J., Fedorov V. E. // Carbon. – 2011. – V.49. – P. 3233.
107. Kwon J., Lee S. H., Park K.-H., Seo D.-H., Lee J., Kong B.-S., Kang K., and Jeon S. // Small. – 2011. – V. 7. № 7. – P. 864.
108. Dhakate S.R., Chauhan N., Sharm S., Tawale J., Singh S., Sahare P.D., Mathur R.B. // Carbon. 2011. – V.49. – P. 1946.
109. Nemanich R.J., Glass J.T., Lucovsky G., Shroder R.E. // J. Vac. Sci. Technol. A6. – 1988. – V. 3. – P. 1783.

110. Knight D.S. and White W.B. // *J. Mater. Res.* – 1989. – V. 4. – P. 385.
111. Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Cancado L. G., Jorio A. and Saito R. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 1276.
112. Cancado L.G., Pimenta M.A., Neves B.R.A., Dantas M.S.S., Jorio A. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 247401.
113. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., and Geim A.K. // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 97. – P. 187401.
114. Hong S., Jung S., Kang S., Kim Y., Chen X., Stankovich S., Ruoff S.R., and Baik S. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. – V. 8. – № 1. – P. 424.
115. Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. – V. 112. – № 22. – P. 8192.
116. Matsumoto Y., Koinuma M., Kim S.Y., Watanabe Y., Taniguchi T., Hatakeyama K., Takiishi H., Ida S. // *Appl. Mater. Interfaces.* – 2010. – V. 2. – № 12. – P. 3461.
117. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguen S.B.T., Ruoff S.R. // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – P. 1558.
118. Sreeprasad T.S., Samal A.K., Pradeep T. // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – № 5. – P. 1727.
119. Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C., Prud'homme R.K., Aksay I.A., and Car R. // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – № 1. – P. 36.
120. Scofield J.H. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* – 1976. – V. 8. – № 2. – P. 129.
121. Moulder J. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data* (pp. 84–85). J. Chastain, & R. C. King (Eds.). Eden Prairie, MN: Physical Electronics. 1995.
122. Touhara H., Okino F. // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – P. 241.
123. Shulga Y.M., Tien T.-C., Huang C.-C., Lo S.-C., Muradyan V.E., Polyakova N.V., Ling Y.-C., Loutfy R.O., Moravsky A.P. // *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* – 2007. – V. 160. – P. 22.
124. Lockett M.R. and Smith L.M. // *Langmuir.* – 2009. – V. 25. – № 6. – P. 3340.

125. Zheng J., Liu H.-T., Wu B., Di C.-A., Guo Y.-L., Wu T., Yu G., Liu Y.-Q., and Zhu D.-B. // *Sci. Rep.* – 2012. – V. 2. – P. 662.
126. Pehrsson P.E., Zhao W., Baldwin J.W., Song C., Liu J., Kooi S., and Zheng B. // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – № 24. – P. 5690.
127. Agraharam S., Hess D.W., Kohl P.A., and Allen S.A.B. *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1999. – V. 17. – № 6. – P. 3265.
128. Xu C., Wang X., Zhu J. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – № 50. – P. 19841.
129. Park S., Lee K.-S., Bozoklu G., Cai W., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // *ACS Nano.* – 2008. – V. 2. – № 3. – P. 572.
130. Paredes J. I., Villar-Rodil S., Solís-Fernandez P., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. // *Langmuir.* 2009. – V. 25. – № 10. – P. 5957.
131. Shan C., Yang H., Song J., Han D., Ivaska A., Niu L. // *Anal. Chem.* – 2009. – V. 81. – № 6. – P. 2378.
132. T. Eberlein, U. Bangert, R. Nair, R. Jones, M. Gass, A.L. Bleloch, K.S. Novoselov, A. Geim, P.R. Briddon // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 233406.
133. Deprez, N., McLachlan, D. S., The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction. // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 1988. – 21 (1) – 101.
134. Celzard, A.; Marêché, J. F.; Furdin, G.; Puricelli, S., Electrical conductivity of anisotropic expanded graphite-based monoliths // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2000. – 33 (23) – 3094.
135. Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima and T. Kawagoe. Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline // *Macromolecules* – 1988. – 21. – 1297-1305.
136. M. Lapkowski, K. Berrada, S. Quillard, J G. Louarn, S. Lefrant, A. Prod Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous // *Macromolecules* – 1995. – 28. – 1233-1238.
137. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Masters, J.; MacDiarmid // *A. G. Synth. Met.* – 1992. – 49-50. – 525.
138. Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; MacDiarmid, A. G. // *Phys. Rev .B* – 1994. – 50. – 12496

139. Louarn, G.; Lapkoaski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. J. *Phys. Chem.* – 1996. – 100. – 6998.
140. Bernard, M.; Goff, A. H. // *Synth. Met.* – 1997. – 85. – 1145.
141. L.D. Arsov, W. Plieth, G. Koûmehl. Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline // *J Solid State Electrochem.* – 1998. – 2. – 355–361.
142. Lijuan Zhang and Meixiang Wan. Polyaniline/TiO₂ Composite Nanotubes. // *J. Phys. Chem. B* – 2003. – 107. – 6748– 6753.
143. Rasmus Fehrmann, Bernt Krebs, G. N. Papatheodorou, Rolf W. Berg, Niels J. Bjerrum. Crystal Structure and Infrared and Raman Spectra of KV(SO₄)₂ // *Inorg. Chem.* – 1986. – 25. – 1571-1577.
144. Ray L. Frost, Matt L. Weier, Wayne Martens. A comparison of the Raman spectra of natural and synthetic K and Na-jarosites at 298 and 77 K // *Journal of Raman Spectroscopy* – 2005. – 36(5). – 435-444
145. Frost, R.L. and Martens, W.N. and Locke, A.J. Natural Halotrichites – an EDX and Raman spectroscopic study // *Journal of Raman Spectroscopy.* – 2007. – 38(11). – 1429-1435.
146. H.S.O. Chan, S.C. Ng, W.S. Sim, K.L. Tan, B.T.G. Tan. Preparation and Characterization of Electrically Conducting Copolymers of Aniline and Anthranilic Acid: Evidence for Self-Doping by X-ray Photoelectron Spectroscopy // *Macromolecules* – 1992. – 25. – 6029-6034.
147. Christelle Barthet, Steven P. Armes, Mohamed M. Chehimi, Carole Bilem, Maria Omastova. Surface Characterization of Polyaniline-Coated Polystyrene Latexes // *Langmuir* – 1998. – 14. – 5032–5038.
148. Y. Chen, E.T.Kang, K.G.Neoh, S.L.Lim, Z.H.Ma, K.L.Tan. Intrinsic redox states of polyaniline studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy // *Colloid Polym.Sci* – 2001. – 279. – 73-76
149. P.W. Anderson // *Phys. Rev. Lett.* – 1967. – 18. – 1049
150. Z.F. Li, M.T. Swihart, and E. Ruckenstein. Luminescent Silicon Nanoparticles Capped by Conductive Polyaniline through the Self-Assembly Method // *Langmuir* – 2004. – 20. – 1963-1971

151. Hui Zhang, Hong X. Li, and Hui M. Cheng. Water-Soluble Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Sulfonated Polyaniline // J. Phys. Chem. B – 2006. – 110. – 9095-9099.
152. Bruce C. Beard and Peter Spellane. XPS Evidence of Redox Chemistry between Cold Rolled Steel and Polyaniline // Chem. Mater. – 1997. – 9. – 1949-1953
153. Show-An Chen, Liang Chang Lin. Polyaniline Doped by the New Class of Dopant, Ionic Salt: Structure and Properties // Macromolecules – 1996. – 28. – 1239-1245
154. K.L.Tan, B.T.G. Tan, E.T.Kang, K.G.Neoh. X-ray photoelectron spectroscopy study of chemical structure of polyaniline // Phys Rev. B., – 1989. – 39 (11) – 8070-8073.
155. Shulga Y.M., Baskakov S.A. et al. Composite material for supercapacitors formed by polymerization of aniline in the presence of graphene oxide nanosheets // Journal of Power Sources – 2013. – 224. – 195-201.
156. Shulga Y.M., Martynenko V.M., Muradyan V.E., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Gutsev G.L. // Chem. Phys. Lett. – 2010. V. 498. № 4-6. – P. 287.
157. Gomez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews,A.; Burghard, M.; Kern, K. // Nano Lett. – 2007. – 7. – 3499.
158. Wu, X. S.; Li, X. B.; Song, Z. M.; Berger, C.; de Heer, W. A. // Phys.ReV. Lett. – 2007. – 98. – 136801.
159. Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K. L.; Kaner, R. B. // Nano Lett. – 2007. – 7. – 3394.
160. McAllister, M. J.; LiO, J. L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala,A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; CarO, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. // Chem. Mater. – 2007. – 19. – 4396.
161. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. // Nat. Nanotechnol. – 2008. – 3. – 270.
162. Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen,Y. // ACS Nano. – 2008. – 2. – 463.
163. Wu, X. S., Sprinkle, M.; Li, X. B.; Ming, F.; Berger, C.; de Heer,W. A. // Phys. ReV. Lett. – 2008. – 101. – 026801.
164. Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. // Nat.Nanotechnol. – 2008. – 3. – 101.
165. Wang, X.; Zhi, L. J.; Mullen, K. // Nano Lett. – 2008. – 8. – 323.

166. Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – 130. – 10697.
167. Inhwa Jung, Dmitriy A. Dikin, Richard D. Piner, and Rodney S. Ruoff, “Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at “Low” Temperatures” // Nano letters. – 2008
168. R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigorieva, A.K. Geim. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes // Science. – 2012 – V. 335. – N. 6067 – P. 442–444.
169. K.S.Ryu, Y.-S.Hong, Y.J.Park, X.Wu, K.M.Kim, Y.-G.Lee, S.H.Chang, S.J.Lee // Solid State Ion. – 2004. – 175. – 759.
170. V.Gupta, N.Miura // Electrochim.Acta – 2006. – 52(4). – 1721.
171. Zhihong Luo, Lihua Zhu, Haiyan Zhang, Heqing Tang “Polyaniline uniformly coated on graphene oxide sheets as supercapacitor material with improved capacitive properties” // Materials Chemistry and Physics – 2013. – 139. – 572–579.
172. Volkov V.I., Dobrovolsky Yu.A., Nurmiev M.S., Sanginov E.A., Volkov E.V., Pisareva A.V. // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 148.
173. Волков В.И., Ребров А.И., Сангинов Е.А., Анохин Е.М., Шестаков С.Л., Павлов А.А., Максимычев А.В., Добровольский Ю.А. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 4. С. 398. (Volkov V.I., Rebrov A.I., Sanginov E.A., Anokhin E.M., Shestakov S.L., Pavlov A.A., Maksimychiev A.V., Dobrovol'skii Yu.A. // Russian Journal of Electrochemistry. 2009. V. 45. I. 4. – P. 374.
174. Kreuer K.-D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M. // Chem. Rev. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637.
175. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191. (Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Y.A., Shaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A. // Russian Chemical Reviews. – 2012. – V. 81. – No 3. – P. 191.
176. Справочник химика, Т. 3. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электродные процессы. Ред. Б.П. Никольский, М.-Л.: «Химия». 1965. 1008 С.
177. Dippel, T., Kreuer, K. D. // Solid State Ionics. – 1991. – V. 46. – I. 1–2. – P. 3.
178. К.М. Малина «Справочник сернокислотчика // М. «Химия» – 1971 г.

179. Satish Bykkam, Venkateswara Rao K., Shilpa Chakra CH. and Tejaswi Thunugunta «Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against *Klebsiella* AND *Staphylococcus*» // *International Journal of Advanced Biotechnology and Research* – 2013. – V. 4. – I. 1. – p. 142–146.
180. Si Y., Samulski E.T. // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 1679–1682.
181. Jeong H.-K., Lee Y.P., Jin M.H. et al // *Chem. Phys. Lett.* – 2009. – V. 470. – P. 255–258.
182. Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 11027–11032.
183. Prasanna Karthika, Natarajan Rajalakshmi, Kaveripatnam S. Dhathathreyan, “Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes” // *Soft Nanoscience Letters*. – 2012. – 2. – 59–66.
184. Charudatta Galande, Aditya D. Mohite, Anton V. Naumov, Wei Gao, Lijie Ci, Anakha Ajayan, Hui Gao, Anchal Srivastava, R. Bruce Weisman & Pulickel M. Ajayan, «Quasi-Molecular Fluorescence from Graphene Oxide» // *Scientific Reports* – 2011. – 1. – 85.
185. Min Fu, Qingze Jiao, Yun Zhao and Hansheng Li «Vapor diffusion synthesis of CoFe_2O_4 hollow sphere/graphene composites as absorbing materials» // *J. Mater. Chem. A* – 2014. – 2. – 735–744.
186. A.B. Fuertes, G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak “Templated mesoporous carbons for supercapacitor application” // *Electrochimica Acta*. – 2005. – 50. – 2799–2805.
187. H. Kim, B. N. Popov Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 104. – I. 1. – P. 52–61.
188. Chunsheng Du and Ning Pan. High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition // *Nanotechnology* – 2006. – 17. – P.5314–5318.
189. M. Arulepp, J. Leis, M. Latt, F. Miller, K. Rumma, E. Lust, A.F. Burke “The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor” // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 162. – I. 2. – P. 1460–1466.
190. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, et al. // *Science*. – 2011. – 332. – 1537.
191. Longyan Yuan, Xi-Hong Lu, Xu Xiao, Teng Zhai, Junjie Dai, Fengchao Zhang, Bin Hu, XueWang, Li Gong, Jian Chen, Chenguo Hu, Yexiang Tong, Jun Zhou, and Zhong

Lin Wang. Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Carbon Nanoparticles/MnO₂ Nanorods Hybrid Structure // *AscNano* –2012. – V. 6. – No. 1. – 656–661.

192. Y.M.Volkovich, T.M. Serdyuk. Electrochemical capacitors // *Russ J Electrochem.* – 2002. – 38. – 935–959.

193. Frumkin A.N., Bagotskii V.S., Iofa Z.A., Kabanov B.N. // *Kinetika elektrodnykh protsessov* (Kinetics of Electrode Processes), Moscow – 1952.

194. Y.M. Volkovich, A.Y. Rychagov, V.E. Sosenkin, O.N. Efimov, M.I. Os'makov, A.F. Seliverstov. Measurements of specific surface area by different methods for carbon nanomaterials // *Russian J. Electrochemistry.* – 2014. – 50. – 1099–1101.