

На правах рукописи



Шульга Наталья Юрьевна

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

Специальность 01.04.10 – «Физика полупроводников»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2016

Работа выполнена на кафедре «Материаловедения полупроводников и диэлектриков» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук,
профессор

Пархоменко Юрий Николаевич

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук

Ходан Анатолий Николаевич

Доктор физико-математических наук

Кривенко Александр Георгиевич

Ведущая организация:

Институт проблем технологии
микроэлектроники и особочистых материалов РАН

Защита диссертации состоится «27» декабря 2016 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.132.06 в ФГОУ ВО НИТУ «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан « » октября 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Доктор физико-математических наук,
профессор



Костишин Владимир Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 рассматривается оксид графена, который может быть использован 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 для высокоэффективных суперконденсаторов, изучение их состава и химического состояния элементов, а также тестовые испытание СК, в состав которых входят изучаемые наноматериалы.

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 композита 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 нанолитах оксида графена в композите полианилин-оксид графена.

4. Комплексное исследование современными физико-химическими методами состава и свойств толстых пленок 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, графеновые материалы, получаемые из оксида графита путем взрывной эксфолиации и графита интеркалированного трифторидом хлора, композиционные материалы на основе оксида графена (восстановленного оксида графена) и полианилина, мембраны из оксида графена, опытные образцы суперконденсаторов.

Научная новизна работы. В работе впервые показано, что пленка оксида графена может быть использована в качестве сепаратора суперконденсатора на основе полианилина (ПАНИ). Впервые изготовлен тонкопленочный суперконденсатор, состоящий из ПАНИ-электродов, разделенных сепаратором из глубоко окисленного оксида графена. Удельная 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 пленки ОГ достигают при помещении их над растворами кислот с содержанием кислоты

существенно меньшим, чем в растворах кислот при их максимальной проводимости.

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

Практическая значимость диссертации обусловлена, прежде всего, широким практическим использованием суперконденсаторов. 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 толстых 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); X Всероссийская конференция «Высокорекреационные интермедиаты химических и биохимических реакций» (Московская область, 2015); 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 зарубежных и российских журналах из перечня ВАК и реферируемых в Web of Science.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы диссертации и ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования. Показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, представлена апробация результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, который дает представление о современном состоянии науки в области электродных материалов для суперконденсаторов (СК). Кратко представлена информация об устройстве симметричных суперконденсаторов. Описаны основные параметры СК и возможные области их применения. Уделено внимание механизмам накопления заряда за счет двойного электрического слоя (ДЭС) и за счет окислительно-восстановительных реакций. Приведено сравнение двух типов емкости и представлен обзор материалов как с ДЭС-емкостью, так и с псевдоемкостью. В настоящее время активно используются углеродные материалы с развитой поверхностью, которые способны накапливать заряд за счет образования двойного электрического слоя. Переход к наноматериалам, то есть увеличение удельной емкости за счет увеличения удельной поверхности открывает новые перспективы в области электродных материалов для СК. В главе уделено внимание новому углеродному материалу – графену. Использованию графена в качестве электродного материала мешают его термодинамическая нестабильность и сильное ван-дер-ваальсово притяжение между нанолитами графена. Сделано заключение, что восстановленный оксид графена является более удобным в использовании материалом для электродов СК. Описан способ получения оксида графита методом Хаммерса [3] и приведены сведения о структуре получаемого материала и методах его восстановления. Вторая часть главы посвящена проводящим полимерам. Кратко описаны механизмы проводимости полимеров. Основное внимание было уделено полианилину, который выделяется из ряда проводящих полимеров доступностью и простотой синтеза. Далее описаны перспективы использования углерод-полимерных композитов, сочетающих два типа механизма накопления заряда. Приведены значения удельной емкости для композитов полианилин –

углеродные наноструктуры. Особое внимание уделено рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), так как в ходе работы было необходимо контролировать, как и элементный состав получаемых образцов на разных этапах синтеза, так и химическое состояние основных элементов. В первой главе проведено подробное описание метода РФЭС как поверхностно чувствительного метода, что необходимо для решения поставленных задач. В конце главы на основе анализа литературных данных сформулирована постановка задачи.

Во второй главе перечислены все материалы и объекты, исследуемые в работе, такие как полианилин, графеновые материалы, углерод-полимерные композиты и опытные образцы СК на основе получаемых материалов. Детально описан метод синтеза оксида графита, используемый в работе, который можно назвать модифицированным методом Хаммерса [3]. Приведены также способы извлечения из оксида графита оксида графена, а также методы восстановления оксида графена. Показан синтез двух графеновых материалов, получаемых путем взрывной эксфолиации из оксида графита и из графита, интеркалированного трифторидом хлора. Детально описан метод получения углерод-полимерных композитов путем полимеризации анилина в присутствии графеновых структур. Далее описана сборка опытных образцов суперконденсаторов с использованием синтезированных материалов.

Также **во второй части главы** перечислены приборы и методы анализа. Для определения состава газов, выделяющихся при взрывной эксфолиации, был использован масс-спектрометр. Для определения типа связей, размеров графеновых кристаллитов и дефектности использовали ИК и КР спектроскопию. Определение удельной поверхности проводили по низко температурной адсорбции азота. Изучение пористой структуры, объем и распределение пор проводили с помощью метода эталонной контактной порометрии с использованием в качестве измерительных жидкостей воды и октана. Термическая стабильность была проанализирована с помощью термогравиметрического анализа. Для исследования морфологии образцов использовали сканирующую электронную микроскопию. Следует отметить, что важную роль в анализе исследуемых образцов играла рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. На каждом этапе синтеза было

необходимо контролировать, как и элементный состав, так и химическое состояние основных элементов, в особенности углерода. Ресурсные испытания (емкость, стабильность в процессе циклирования в режиме «заряд-разряд») проводились на компьютеризированном стенде в гальваностатическом режиме.

В третьей главе проведен сравнительный анализ двух графеновых материалов (ГМ), полученных методом взрывной эксфолиацией при нагреве: ГМ1 был получен из оксида графита, ГМ2 – из графита, интеркалированного трифторидом хлора.

На рис. 1 представлены СЭМ изображения получаемых образцов ГМ1 и ГМ2. Как видно, материалы имеют различную морфологию. Исходя из анализа СЭМ-изображений можно сделать вывод, что поверхность материала ГМ1 более развитая, что было подтверждено измерениями удельной поверхности. На основе анализа КР-спектров были рассчитаны размеры графеновых кристаллитов, которые составили 7 и 10 нм для ГМ1 и ГМ2 соответственно.

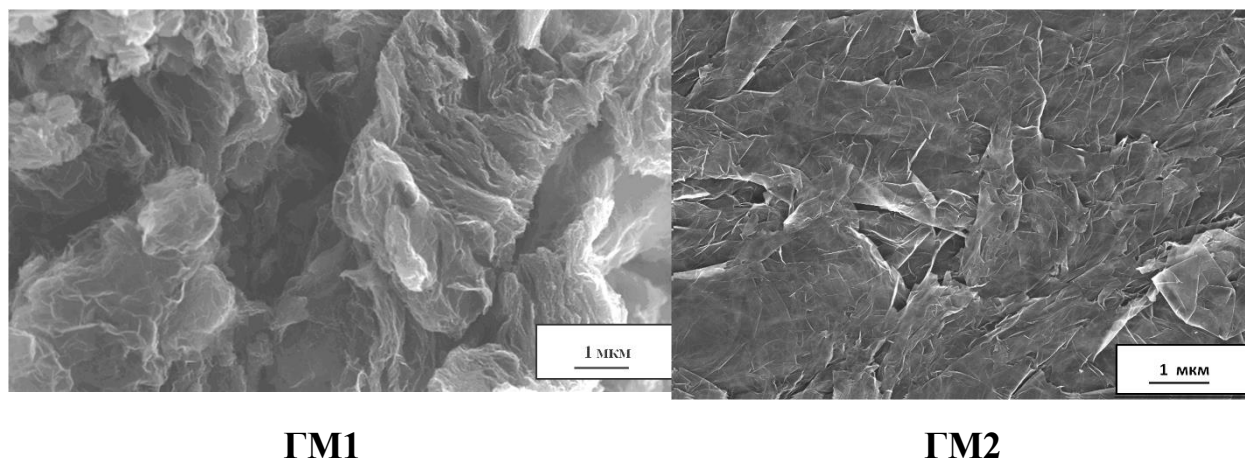


Рисунок 1 – СЭМ изображения графеновых материалов

Спектр C1s высокого энергетического разрешения в случае исходного продукта интеркаляции графита (ПИГ) представляет собой 2 пика (286,0 и 288,5 эВ) (рис. 2). 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 плазмонных осцилляций π -электронов (π -плазмон).

РФЭС спектры C1s ОГ и ГМ1 представлены на рисунке 3. Спектр C1s ОГ хорошо аппроксимируется 3-мя Гауссианами. Пик с энергией связи 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 кислородом. Сравнивая интенсивности отдельных пиков, можно говорить, что 57 % атомов углерода исходного ОГ связаны с одним атомом кислорода, а 8 % – с двумя атомами кислорода.

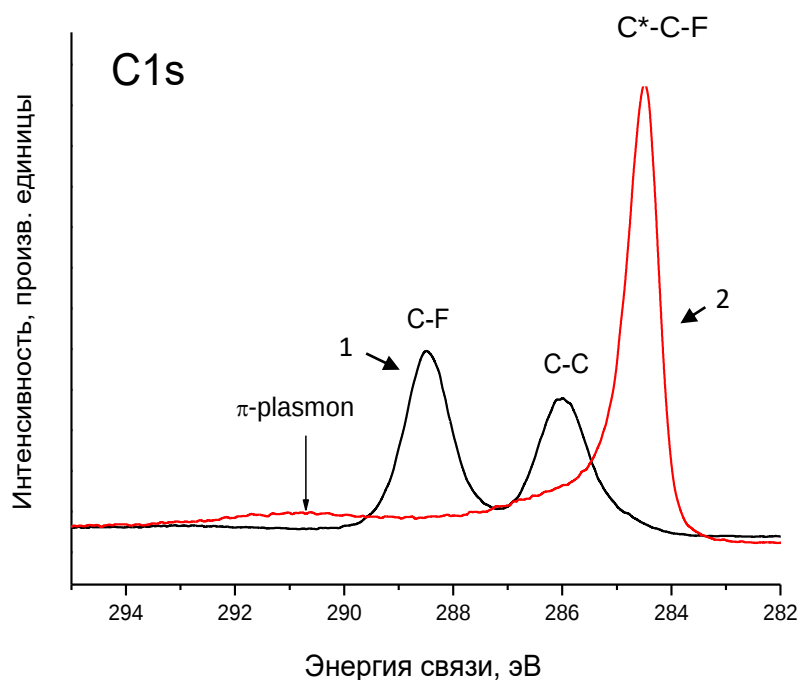


Рисунок 2 – Спектры C1s ПИГ (1) и ГМ2 (2)

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 нагревом в микроволновой печи,

сопровождается существенным увеличением доли атомов углерода, которые не связаны с атомами кислорода. Сравнение интегральных интенсивностей показало, что переходе от ОГ к ГМ1 отношение $I(\text{O}1s)/I(\text{C}1s)$ уменьшилось в 4.5 раза.

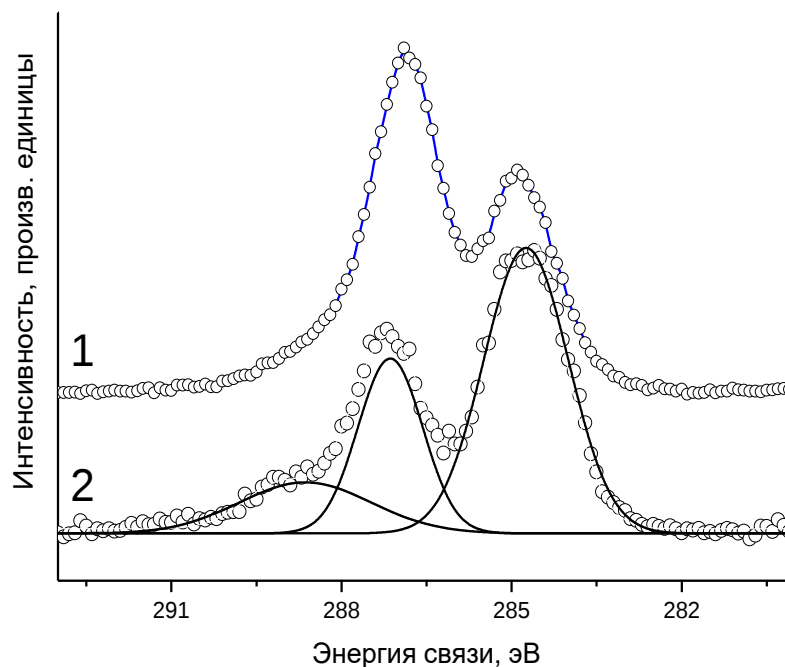


Рисунок 3 – РФЭС спектры C1s исходного оксида графита (2) и ГМ1 (1)

Также на обзорных РФЭС спектров некоторых исследованных образцов были обнаружены пики серы. Появление серы в образцах связано с технологией получения оксида графита по методу Хаммерса. Интенсивная промывка оксида графита водой, видимо, не достаточна для полного удаления сернокислых остатков.

В таблице 1 представлены основные характеристики сравниваемых графеновых материалов.

На основе приведенных данных можно сделать вывод, что совокупность установленных свойств ГМ1 делает его более привлекательным с точки зрения простоты технологии получения. При получении ГМ1 используются более доступные материалы и оборудование. Также состав газов, образующихся при эксфолиации ОГ является менее вредным, чем при эксфолиации ПИГ.

Таблица 1 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

Четвертая Глава посвящена композиту полианилина с оксидом графена и опытному образцу СК на его основе. В ней описываются результаты исследования состава и строения композита, полученного при полимеризации анилина в присутствии наноллистов оксида графена (НЛОГ). Композит был получен без предварительного восстановления НЛОГ. Тем не менее, удельная емкость композита оказалась достаточно высокой – более 400 Ф/г. Поэтому были предприняты исследования композита различными физико-химическими методами.

Согласно данным элементного анализа, композит содержал (в масс. %) С (55.69), О (28.03), N (7.92), S (4.39) и Н (4.04). Методом спектроскопии КР было установлено присутствие бензоидных и хиноидных колец в композите. 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.

При исследовании РФЭС спектров композита и соединений сравнения (ПАНИ и НЛОГ) было установлено, что НЛОГ частично восстанавливается уже в процессе полимеризации анилина в присутствии НЛОГ. Такое сравнение стало возможным после разработки специальной методики, связанной с калибровкой

спектров по пику N1s, который по своей форме оказался одинаковым в композите и в чистом полимере. Выделенный таким образом спектр C1s нанолитов оксида графена в композите (рис. 4, 5) однозначно указал на то, что они содержат меньше кислород-содержащих групп по сравнению с оксидом графена, который вводили в полимеризационный реактор.

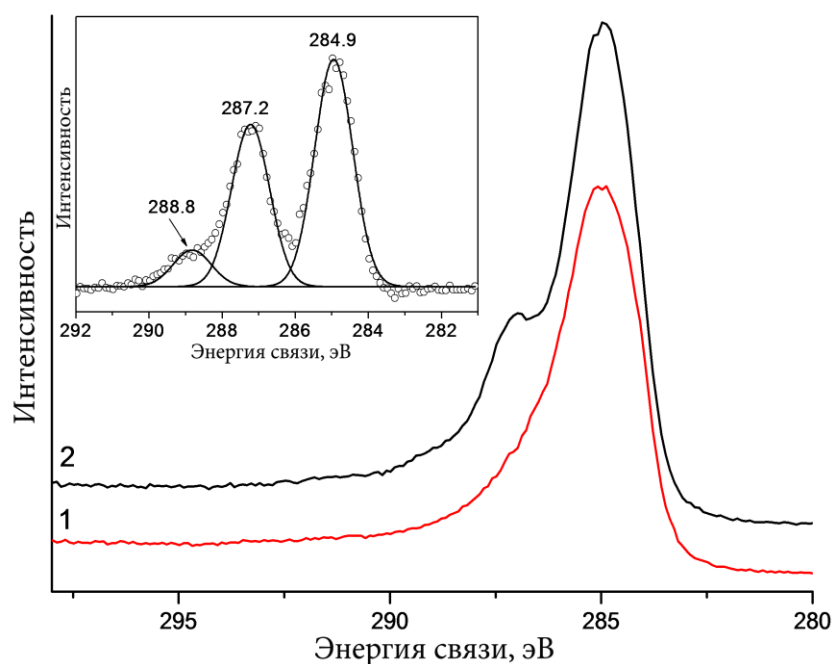


Рисунок 4 – РФЭС спектры C1s полианилина (1) и композита ПАНИ-НЛОГ (2). Интенсивности спектров калиброваны на интенсивность пика N1s. На вставке – разностный спектр, полученный вычитанием спектра 1 из спектра 2

На рисунке 5 приведено сравнение спектра C1s исходных нанолитов ОГ с синтетическим спектром нанолитов ОГ в композите ПАНИ-НЛОГ. Таким образом, было показано, что в ходе реакции полимеризации происходит частичное восстановление НЛОГ.

Однако, степень восстановления НЛОГ в композите, тем не менее, недостаточна для получения высоких значений удельной емкости. Увеличить удельную емкость можно, если электрод с пленкой выдержать при небольших отрицательных потенциалах. На рисунке 6 представлена разрядная кривая для одного из разработанных таким образом пленочного электрода.

Расчет емкости электрода проводили по формуле:

$$C = \frac{It}{P\Delta E}, \quad (1)$$

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.

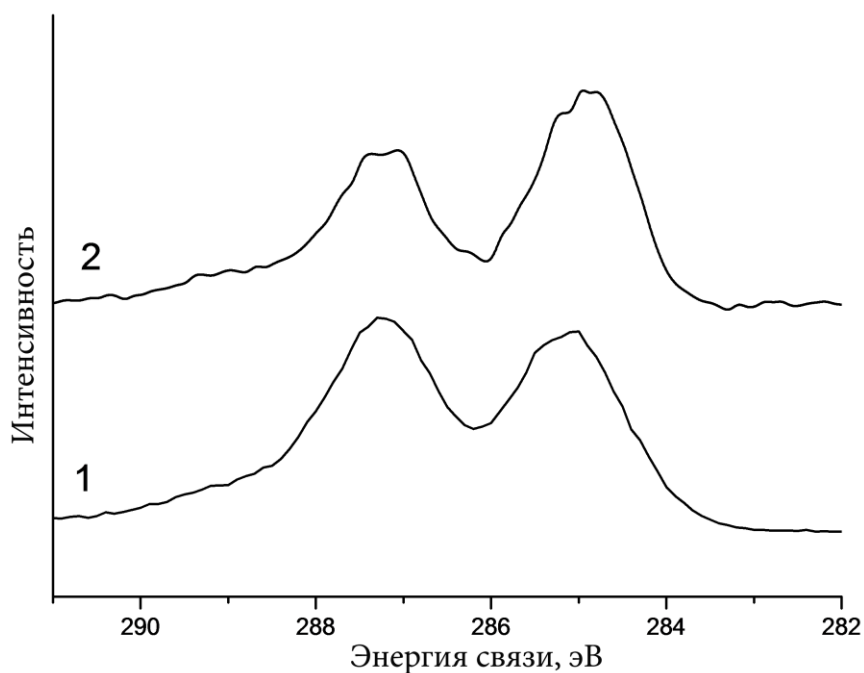


Рисунок 5 – Сравнение РФ спектра C1s исходных НЛОГ (1) со спектром НЛОГ в композите ПАНИ–НЛОГ (2)

Первая часть (разделы 5.1 и 5.2) **Главы 5** посвящена особенностям проводимости толстых пленок из оксида графена. Поперечный разрез такой пленки показан на рис. 7. Видно, что пленка представляет собой слоистую структуру. Неравномерности укладки объясняются складками наноллистов ОГ. Таким образом, пленки ОГ по своей морфологии существенно отличаются от макропористых материалов, которые обычно используются в качестве сепараторов СК. Тем не менее, было установлено, что во влажном состоянии эти пленки обладают протонной проводимостью. Был изготовлен тонкопленочный СК, состоящий из

ПАНИ электродов, разделенных сепаратором из глубоко окисленного оксида графена. Емкость такого конденсатора составила приблизительно 150 Ф/г. Емкость СК уменьшилась только на 10% после 1500 циклов зарядки–разрядки.

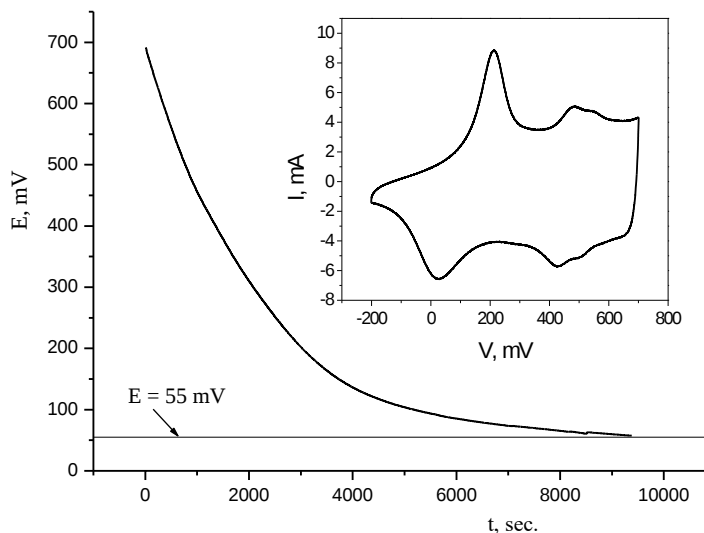


Рисунок 6 – Разрядная кривая ($i = 0,01$ мА) для электрода ПАНИ-НЛОГ в 1М H_2SO_4 . Предварительно электрод был экспонирован при отрицательном потенциале, равном 0,4 В. На вставке приведена характерная ЦВА кривая для этого электрода

Далее в разделе 5.3 описываются новые данные, полученные при исследовании пленок из ОГ. Показано, что хранение пленки 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 объемных % и $2170 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Был описан 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 пленки ОГ. На рисунке 8 представлены заряд-разрядные кривые для исследуемого конденсатора. Для расчета выбрали разрядную кривую с минимальным значением тока. В результате получили, что удельная емкость такого СК равна приблизительно 250 Ф/г.

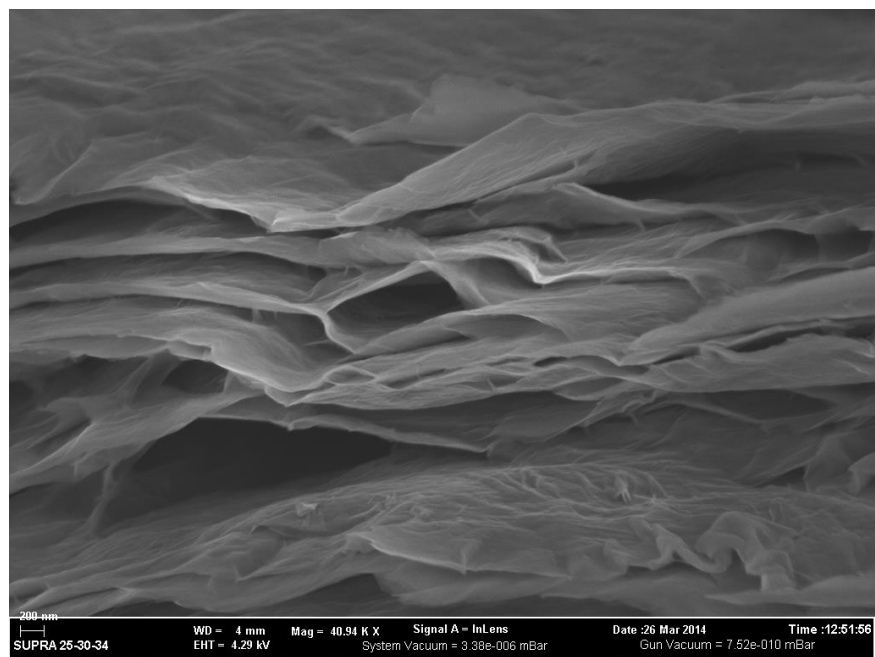


Рисунок 7 – Микрофотография поперечного разреза пленки ОГ

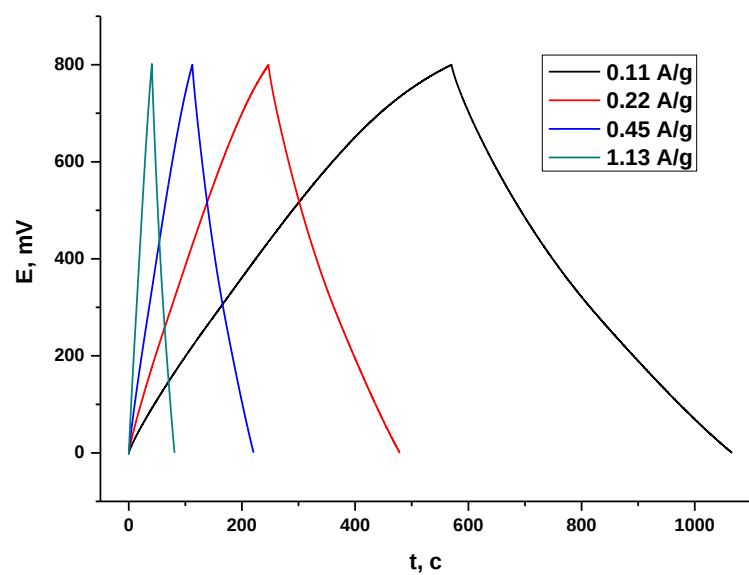


Рисунок 8 – Гальваностатические зарядно-разрядные кривые СК с электродами из МЕГО и сепаратором из оксида графена (пленки)

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, были 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 1). Методом РФЭС показано, что в результате взрывной обработки в обоих материалах увеличивается содержание углерода и уменьшается содержание других 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 было показано, что пленка оксида графена может быть использована в качестве сепаратора суперконденсатора на основе полианилина. Был изготовлен тонкопленочный суперконденсатор, состоящий из ПАНИ электродов, разделенных сепаратором из глубоко окисленного оксида графена. Удельная емкость конденсатора составила приблизительно 150 Ф/г. Емкость суперконденсатора уменьшилась только на 10 % после 1500 циклов зарядки-разрядки.

3. Максимальной проводимости пленки ОГ достигают при помещении их над растворами кислот с содержанием кислоты существенно меньшим, чем в растворах кислот при их максимальной проводимости. Резкое падение проводимости пленки ОГ 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 бумаги из ОГ таких функциональных групп как гидроксильные, эпоксидные и карбонильные. При хранении на воздухе происходит восстановление приповерхностных слоев обеих сторон бумаги. Хранение бумаги из ОГ 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 объёмных % и 2170 м²/г соответственно.

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

Список цитируемой литературы:

1. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff, “Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene”, Science. – 2011. – 332. – 1537–1541.
2. Graeme A. Snook, Pon Kao, Adam S. “Best Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes”, Journal of Power Sources. – 2011. – 196. – 1–12.
3. W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide” // J. Am. Chem. Soc. – 1958. – 80 (6) – 1339.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Ю. М. Шульга, **Н. Ю. Шульга**, Ю. Н. Пархоменко, «Углеродные наноструктуры, восстановленные из оксида графита, как материалы для электродов суперконденсаторов», *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2014. Т. 17, № 3. С. 157—167.
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.