

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Дорогова Варвара Андреевна

**ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ:
СИНТЕЗ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Елшина Людмила Августовна

Екатеринбург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Описание аллотропных модификаций углерода	9
1.2 Методы синтеза углеродных наноматериалов	14
Заключение к главе 1.	19
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ.....	20
2.1 Схема синтеза ИСУП.....	20
2.2 Протокол исследования иерархически структурированных углеродных пленок	22
2.3 Методы аттестации иерархически структурированных углеродных пленок и побочных продуктов взаимодействия	22
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ	28
3.1 Оценка термодинамической вероятности синтеза иерархически структурированных углеродных пленок	28
3.2 Исследование иерархически структурированных углеродных пленок методом сканирующей электронной микроскопии.....	30
3.3 Определение удельной поверхности иерархически структурированных пленок углерода методом БЭТ	34
3.4 Исследование состава иерархически структурированной углеродной пленки методом рентгенофазового анализа.....	35
3.5 Исследование состава иерархически структурированной углеродной пленки методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (Раман – спектроскопии)	39
3.6 Исследование состава и структуры иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на цинке, магнии и алюминии, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	50
3.7 Исследование состава и структуры иерархически структурированной углеродной пленки методом просвечивающей электронной микроскопии	57
3.8 Исследование оксидных продуктов реакции взаимодействия глюкозы с металлами в среде расплавленных хлоридов	62
Заключение к главе 3	68
ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННОЙ КАРБИН – ГРАФЕН – НАНОАЛМАЗНОЙ ПЛЕНКИ.....	70
Заключение к главе 4.	76

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ, МОРФОЛОГИЮ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ОБРАЗОВАННЫХ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОГО МАГНИЯ.....	77
5.1 Исследование иерархически структурированных углеродных пленок, отожженных при различных температурах, при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии ..	80
5.2 Термический анализ иерархически структурированного углеродного нанокompозита.	83
Заключение к главе 5.....	87
ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ХРОМА (VI) В НЕЙТРАЛЬНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ	89
6.1 Исследование восстановления ионов шестивалентного хрома и адсорбции ионов трехвалентного хрома на ИСУП в нейтральных водных растворах.....	91
6.2 Исследование состава и энергетического состояния ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$ методами СЭМ и РФЭС	95
Заключение к главе 6.....	99
ГЛАВА 7. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (VII) И ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ НАТРИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	100
7.1 Исследование восстановительных и адсорбционных свойств углеродных наноматериалов по отношению к ионам марганца в водной среде при различных значениях pH и температурах	103
7.2 Исследование структуры и состава ИСУП после взаимодействия с водным раствором $NaMnO_4$ при различных pH, температурах и концентрациях перманганата натрия	106
7.3 Исследование продукта взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия методами КР спектроскопии и рентгенофазового анализа	113
7.4 Исследование продуктов взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	118
7.5 Изучение продуктов восстановления и адсорбции ионов MnO_4^- поверхностью термически восстановленного оксида графена при pH7	126
7.6 Исследование продуктов восстановления и адсорбции ионов перманганата поверхностью графена при pH7	131
Заключение к главе 7.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	138
Перспективы дальнейшей разработки темы.....	139
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	140
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы

В последние годы в мире предпринято большое количество исследований, направленных на получение новых углеродных наноматериалов и их применение в химических источниках тока, солнечных батареях и суперконденсаторах, при очистке воды, а также в биомедицине. Помимо хорошо известных и изученных углеродных наноматериалов (графен, оксид графена, углеродные нанотрубки, наноалмазы, карбин), которые, как правило, состоят из одной аллотропной модификации углерода – sp^2 , sp^3 или sp , получают и исследуют углеродные нанокомпозитные материалы, которые являются смесью различных аллотропных модификаций углерода: графит – алмаз [1], графит – аморфный углерод [2], наноуглерод – алмаз [3], графен – алмазный гибрид [4], графен – высокодисперсные наноалмазы [5], наногибриды карбин – графит [6], карбин – фуллерен [7].

В настоящее время разработаны способы формирования углеродных пленок различных аллотропных модификаций, за исключением карбина, получать который в значимых количествах не научились до сих пор. Большая часть методов касается синтеза графена и его оксида: механическое отщепление слоев графена, жидкофазное расслоение графита, окисление графита, термическое разложение карбида кремния и химическое осаждение из газовой фазы [7, 8], пиролиз органических соединений при высоких давлениях и температурах [9].

Не требующим высоких давлений и критических температур способом изготовления углеродных наноматериалов с большой удельной поверхностью является электрохимическое восстановление углеродсодержащих соединений в расплавленных солях (карбонатах, хлоридах щелочных металлов или их смесях) [10-12]. При этом, однако, получаемые продукты оказываются загрязненными в значительной степени аморфным углеродом. Очевидный прогресс при использовании солевых расплавов в качестве реакционной среды для синтеза наметился в ИВТЭ УрО РАН, где удалось получить в чистом виде наноалмазы, графен и графен, допированный бором [13-15].

Настоящая диссертация посвящена разработке метода синтеза в расплавленных солях углеродных пленок с высокоразвитой поверхностью, обладающих комплексом свойств, которые не были присущи как природным аллотропным модификациям, углерода, так и материалам, синтезированным предыдущими исследователями. Изучение свойств таких иерархически структурированных углеродных пленок, выяснение механизма их формирования и определение направлений возможного применения являются **актуальными задачами**.

Целью настоящего исследования является синтез иерархически структурированных углеродных пленок при взаимодействии жидких металлов (алюминия, магния, цинка) с D-глюкозой в расплаве хлоридов щелочных металлов, определение их морфологии, состава, структуры, а также восстановительных и адсорбционных свойств.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка метода синтеза и получение иерархически структурированных углеродных пленок (ИСУП), не связанных с подложкой (“free standing films”).
2. Всесторонняя аттестация микроструктуры, химического и фазового состава, определение удельной поверхности полученных пленок.
3. Установление механизма синтеза пленок.
4. Исследование влияния термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав пленок.
5. Изучение восстановления бихромат-ионов и адсорбции ионов трехвалентного хрома на поверхности пленок в нейтральной среде.
6. Изучение восстановления перманганат-ионов и адсорбции продуктов их восстановления на поверхности ИСУП в щелочной, нейтральной и кислой среде. Сравнение восстановительных и адсорбционных свойств ИСУП, графена и термически восстановленного оксида графена.
7. Исследование процесса образования нанокompозитов «наноуглерод-марганцевая шпинель» в нейтральной и щелочной средах в зависимости от pH среды и температуры.

Научная новизна:

1. При взаимодействии D-глюкозы с жидкими активными металлами (Mg, Al, Zn) в расплаве хлоридов щелочных металлов синтезирована новая углеродная структура – иерархически упорядоченная карбин – графен – наноалмазная пленка толщиной до 1 мкм.
2. Предложен механизм образования полученной иерархически структурированной углеродной пленки.
3. Доказана термическая стабильность ИСУП, содержащих до 20% углерода в sp-гибридизованном состоянии при нагревании до 660 °C на воздухе.
4. Исследовано влияние металла в ряду Zn – Al – Mg на структуру и физико-химические свойства углеродного нанокompозита ИСУП, различающиеся с гладкой стороны и стороны, обладающей развитой поверхностью.
5. Синтезирован нанокompозиционный материал $\text{NaMn}_2\text{O}_4/\text{ИСУП}$.
6. Показана возможность 100% восстановления ионов бихромата и высокой адсорбции ионов Cr (Ш) на поверхности ИСУП в нейтральной среде.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Предложен новый метод получения нанокomпозиционного углеродного материала ИСУП в среде расплавленных солей на поверхности расплавленных активных металлов – алюминия, магния и цинка и механизм образования ИСУП.

2. Предложено использование ИСУП в качестве углеродного адсорбента для очистки вод от ионов тяжелых металлов – Cr (VI) и Mn (VII).

3. Предложен метод синтеза перспективного катодного материала химических источников тока соединений состава NaMn_2O_4 на поверхности ИСУП при температуре 40°C.

Методология и методы исследования

В работе для изучения микроструктуры, химического и фазового состава ИСУП, состоящих из углерода в sp , sp^2 и sp^3 гибридизированном состоянии, использовали методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Оже-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР). Удельную поверхность углеродных наноматериалов – ИСУП и ИСУП – оксидных композитов определяли по методу БЭТ. Термическую стабильность ИСУП исследовали методом синхронного термического анализа, включающего термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию с одновременным анализом образующихся газов методом масс-спектрометрии. Атомно-абсорбционный метод химического анализа был использован для определения исходного и остаточного количества ионов Cr (VI) и Mn (VII) в водных растворах после взаимодействия с углеродными наноматериалами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Способ синтеза иерархически структурированных углеродных пленок при взаимодействии глюкозы с расплавленным металлом (Al, Mg, Zn) под слоем расплава состава CsCl-NaCl-KCl.

2. Результаты аттестации микроструктуры, химического и фазового состава иерархически структурированных углеродных пленок.

3. Данные по влиянию термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав ИСУП.

4. Экспериментальные результаты процессов восстановления ионов бихромата и адсорбции ионов Cr (III) на поверхности ИСУП в нейтральной среде.

5. Экспериментальные результаты процессов восстановления ионов перманганата и адсорбции соединений четырехвалентного марганца на поверхности ИСУП в нейтральной и щелочной среде.

6. Данные по образованию шпинелей состава NaMn_2O_4 на поверхности ИСУП при химическом взаимодействии с водным раствором перманганата натрия в зависимости от температуры, времени взаимодействия и pH среды.

Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных, в синтезе иерархически структурированных углеродных пленок, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Постановка цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н. Елшиной Л.А.

Достоверность результатов исследования обеспечена высокой воспроизводимостью экспериментов, использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и методов исследования, апробацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых изданиях, а также сделанными докладами на российских и международных конференциях.

Апробация работы:

Основные результаты работы доложены на следующих всероссийских и международных конференциях: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург 2016 г.), XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико- химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 2018 г.), Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике [Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов] (Екатеринбург, 2017 г.), Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций (Екатеринбург, 2016 г.), XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико- химия и технология неорганических материалов" (с международным участием) (Москва, 2017 г.), Проблемы теоретической и экспериментальной химии (Екатеринбург, 2017 г.), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021» (Москва, 2021 г.), Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022» (Москва, 2022 г.), Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» (Минск, Республика Беларусь, 2022 г.), BIT's 5th Annual World Congress of Smart Materials (Rome, Italy, 2019 г.), International congress on Advanced materials. Science and Engineering AMSE (Osaka, Japan, 2019 г.), XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023 г.).

Публикации:

Основные результаты диссертационной работы изложены в 22 публикациях, в том числе 7 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и входящих в международные базы цитирования WoS и Scopus; 15 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы:

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, которое содержит сделанные по работе выводы и списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 156 страницах, включая 88 рисунков и 35 таблиц. Библиографический список содержит 187 ссылок.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Описание аллотропных модификаций углерода

Углерод проявляет себя в разных аллотропных формах, обладающих отличающимися свойствами. Причина этой особенности углерода заключается в его способности существовать в трех типах гибридизации, а именно sp^1 , sp^2 и sp^3 (рисунок 1.1) [16, 17]. Атом углерода на внешнем электронном уровне имеет четыре валентных электрона, два из которых занимают $2s$ орбиталь, а два других электрона занимают по одной $2p$ орбитали каждый. Все четыре валентных электрона углерода принимают активное участие в образовании связей. При sp^3 гибридизации $2s$ орбиталь и три $2p$ орбитали углерода гибридизируются с образованием четырех эквивалентных sp^3 гибридных орбиталей углерода, расположенных в виде тетраэдра, как показано на рисунке 1.1, по одному электрону на каждую гибридизированную орбиталь. Эти четыре орбитали могут образовывать сильные C – C σ -связи, когда sp^3 орбитали соседних атомов углерода перекрываются. Типичными кристаллическими формами углерода в sp^3 гибридизации являются кубический алмаз и гексагональный алмаз (лонсдейлит).

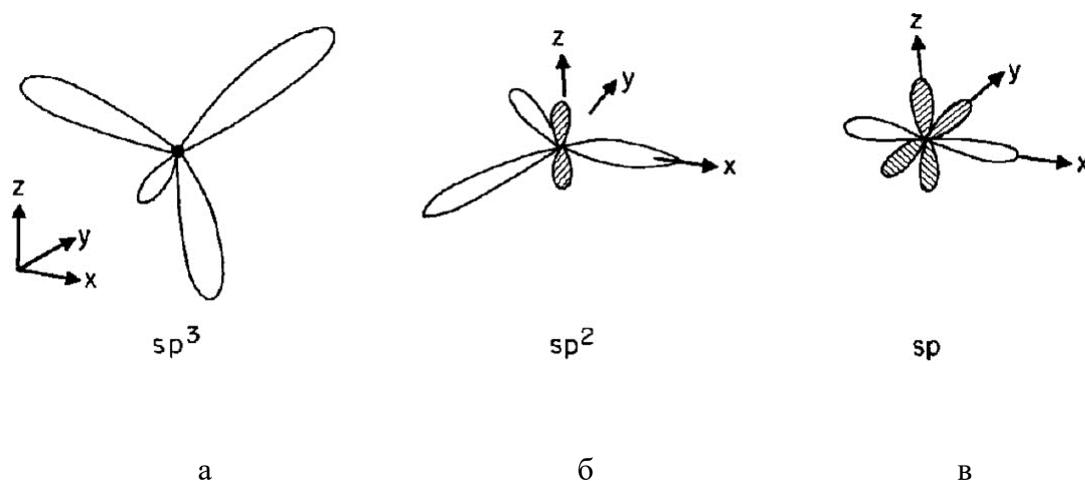


Рисунок 1.1 – Схема sp^3 (а), sp^2 (б) и sp (в) гибридизированных атомов

В sp^2 гибридизации, три электрона занимают три эквивалентные sp^2 гибридные орбитали, которые расположены в тригональной плоской конфигурации с $2s$ орбиталью и двумя $2p$ орбиталями. Третья $2p$ орбиталь, содержащая последний валентный электрон в этом случае, остается негибридизированной и находится на более высоком энергетическом уровне, чем sp^2 гибридные орбитали. p орбиталь расположена перпендикулярно плоскости трех sp^2 орбиталей, как показано на рисунке 1.1. При связывании sp^2 орбитали образуют сильные σ -связи, тогда как p -орбиталь образует сравнительно более слабую π -связь через

боковое перекрывание с другой π -орбиталью соседнего атома, что приводит к делокализации π - электронов между двумя соседними атомами. Sp^2 связывание в углероде обычно изображается двойной связью $C=C$, которая состоит из одной σ -связи и одной π -связи. Типичными представителями sp^2 гибридных углеродов являются графит, графен и фуллерен.

Образование двух эквивалентных sp гибридных орбиталей с более высокой энергией σ связи и двух π -орбиталей с более низкой энергией π -связи приводит либо к формированию тройной связи $C\equiv C$, либо двойных кумуленовых связей $=C=C=C=C=$. Такой тип связи реализуется в α - и β -карбинах и чаоите.

Кристаллические формы углерода представлены на рисунке 1.2.

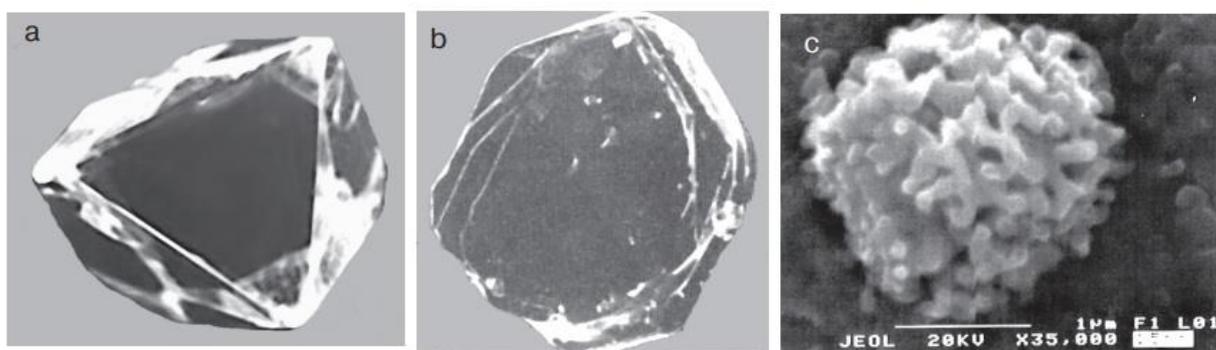


Рисунок 1.2 – Кристаллические формы углерода: а – алмаз (sp^3 гибридизация); б – графит (sp^2 гибридизация); в – карбин (sp^1 гибридизация) [16]

Следовательно, углерод может быть связан сам с собой в любой из указанных выше конфигураций, что приводит к различной структуре, а также к различным механическим, электрическим и оптическим свойствам углерода в зависимости от типа гибридизации.

Различают природные аллотропные модификации углерода, такие как кубический алмаз, графит, и искусственно синтезированные модификации углерода – графен, фуллерен, карбин и т.д.

Если углеродный материал состоит из сочетания различных аллотропных модификаций, такой материал называют гибридным. Если же наблюдаются деформированные углеродные облака, приводящие к дробной валентности атома углерода, такой материал называется переходным.

Для алмаза существует две политипные модификации. Кубический алмаз (A_K) имеет пространственную группу симметрии $Fd\bar{3}m$ и в элементарной ячейке содержит восемь атомов углерода, а гексагональный алмаз (A_T) – лонсдейлит с пространственной группой

симметрии $R\bar{6}_3/mmc$ – содержит в элементарной ячейке четыре атома углерода. Физические свойства (плотность, твердость, электрическое сопротивление, оптическая проницаемость) A_k и A_r очень близки, что определяется одинаковым первым окружением каждого атома углерода в этих модификациях алмаза; в обеих из них валентные углы равны $109^\circ 28' 16''$, длины связей близки к 1.545 \AA , а координационное число каждого атома углерода равно четырем. Различие во втором окружении атомов углерода в кубическом алмазе и лонсдейлите состоит в том, что в кубическом алмазе все слои, построенные из координационных тетраэдров, ориентированы одинаково, а в лонсдейлите каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему [17]. В алмазе все атомы углерода полностью связаны sp^3 связями (все σ -связи), где каждый атом связан с четырьмя другими атомами, расположенными в узлах тетраэдров. Из-за его высокой плотности связи и сильного σ -связывания, он не только является одним из самых твердых известных материалов, но также является отличным электрическим изолятором, так как все его электроны участвуют в σ -связях.

Другая аллотропная модификация углерода – это графит, который также существует в виде двух политипных форм: графит гексагональный (Γ_r) с пространственной группой симметрии $R\bar{6}_3/mmc$ и четырьмя атомами в элементарной ячейке и графит ромбоэдрический (Γ_p), имеющий пространственную группу симметрии $R3m$ и шесть атомов углерода в элементарной ячейке [16]. Графит имеет слоистую структуру, состоит из гексагональных углеродных слоев, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Структура слоев в Γ_r и Γ_p практически совпадает (координационное число углерода равно 3, длины связей близки к 1.42 \AA , валентные углы равны 120°). Однако укладка слоев в этих двух модификациях различна, что и приводит к различию их кристаллических структур [17].

Гексагональный кристаллический графит состоит из высокоупорядоченных углеродных слоев, уложенных в последовательности АВАВ. В графите имеются sp^2 связи, благодаря чему внутри каждого слоя каждый атом углерода связан посредством σ -связей с тремя другими атомами в шестиугольные кольца. В то же время делокализованное π -связывание имеет место над и под углеродным слоем, который простирается по всей плоскости. Это означает, что π -электроны могут свободно перемещаться между листами графита. Только слабые силы притяжения (широко рассматриваемые как дисперсионные взаимодействия Ван-дер-Ваальса) между графитовыми листами позволяют им легко скользить, оставляя характерный след на бумаге. Следовательно, в то время как графит демонстрирует сильную ковалентную связь внутри слоев, он обладает низкой объемной твердостью из-за слабых межслоевых взаимодействий, а делокализация электронов в графите делает его хорошим электрическим проводником.

sp гибридизация реализуется в карбине, который по мнению открывших эту новую аллотропную форму углерода авторов работы [18], состоит из слабо взаимодействующих между собой линейных макромолекул с числом атомов углерода $\sim 10^3$. Карбин – линейный полимер углерода. В молекуле карбина атомы углерода соединены в цепочки либо поочередно тройными и одинарными связями ($-C\equiv C - C\equiv C -$) (полиинное строение), либо бесконечными двойными связями ($=C=C=C=C=$) (поликумуленовое строение). Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причём под воздействием света его проводимость сильно увеличивается.

Очевидно, что связи и структура в углероде играют важную роль в проявляемых им свойствах. Помимо приведенных выше примеров, фуллерены (0D), углеродные нанотрубки (1D) и графен (2D) являются известными низкоразмерными формами углеродных материалов и обладают в основном sp^2 связями.

Среди искусственно синтезированных модификаций углерода, состоящих только из sp^2 гибридизированных атомов углерода, самым распространенным является графен. Идеальный графен представляет собой двумерную аллотропную модификацию углерода, состоящую из одного слоя атомов углерода, находящихся в sp^2 гибридизации, и имеющую шестиугольную двумерную кристаллическую решетку. Его можно представить, как одну плоскость графита, отделенную от объемного кристалла. Известно, что графен обладает уникальными свойствами, которые являются следствием его двумерной кристаллической структуры [19-21].

К основным методам получения графена традиционно относят механическое отщепление слоев графена из графита, жидкофазное расслоение графита, окисление графита, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), термическое разложение карбида кремния, эпитаксиальный рост на металлической поверхности, электродуговой разряд графитовых электродов в инертной среде [22].

Фуллерен (англ. fullerene или buckyball) – аллотропная модификация углерода, часто называемая молекулярной формой углерода. Семейство фуллеренов включает целый ряд атомных кластеров C_n ($n > 20$), представляющих собой построенные из атомов углерода замкнутые выпуклые многогранники с пяти – и шестиугольными гранями. В незамещенных фуллеренах атомы углерода имеют координационное число 3 и находятся в sp^2 гибридном состоянии, образуя сферическую сопряженную ненасыщенную систему.

Фуллерены получают преимущественно электродуговым, а также электроннолучевым распылением графита в атмосфере гелия. Образующаяся сажа конденсируется на холодной поверхности реактора, собирается и обрабатывается в кипящем толуоле, бензоле, ксилоле или других органических растворителях. После выпаривания

раствора образуется черный конденсат, который примерно на 10 – 15% состоит из смеси фуллеренов C₆₀ и C₇₀.

Углеродная нанотрубка (УНТ) – это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров, состоящих из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей.

Любую одностенную УНТ можно представить в виде вырезки из листа графена (представляющего собой сетку из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода), которая задаётся парой чисел (n, m), называемых индексами хиральности, которые являются координатами радиус-вектора R в заданной на графеновой плоскости косоугольной системе координат, определяющего ориентацию оси трубки относительно графеновой плоскости и её диаметр.

В настоящее время исследователи выделяют 17 аллотропных модификаций углерода [16]. Все они представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Аллотропные модификации углерода

Тип порядка	Тип гибридизации			
	sp ³	sp ²	sp	гибриды
Кристаллические вещества	алмаз	Гексагональный графит Графен	чаоит	фуллерит
	лонсдейлит	Орторомбический графит	α-карбин	
	Квази – одномерный бриллиант	Кубический графит	β-карбин	
Аморфное вещество	Алмазоподобный графен	Графитоподобный углерод (турбостатический углерод)	Карбиноподобный углерод	Стеклоподобный углерод (шунгит)
Молекулярные и молекулярно-подобные замкнутые слои		Углеродные нанотрубки		фуллерены

Аморфные углероды образуют еще один большой класс аллотропных модификаций углерода. Из названия можно предположить, что аморфные углероды содержат определенную степень беспорядка (некристалличность) в отличие от кристаллических структур алмаза и графита. Аморфный углерод обычно состоит из смеси sp² и sp³ гибридизованного углерода с небольшими примесями sp¹ гибридизованного углерода

[23]. Следовательно, их можно рассматривать как промежуточные структуры между графитом (полностью sp^2 гибридным углеродом) и алмазом (полностью sp^3 гибридным углеродом).

Физико-химические свойства аллотропных модификаций углерода определяются преобладающим типом химической связи.

Различные аллотропные модификации углерода являются очень привлекательными материалами для электроники и источников тока. Помимо работ по синтезу и свойствам углеродных наноматериалов, в которых углерод находится в одной аллотропной модификации, в наши дни публикуются работы по синтезу графена и графеновых композитов с оксидами переходных металлов или с другими углеродными материалами, такими как углеродные нанотрубки или пористый углерод [24]. Эти графеновые композиты проявляют свойства, не присущие составляющим их материалам. Так, графен, образованный на алмазной пленке, проявляет различные электрические свойства, оставаясь изолятором по алмазной стороне и проводником по графеновой [25].

Также проводятся фундаментальные исследования, связанные с возможностью осуществления взаимных переходов наноалмаз-графен. Одним из направлений исследования в настоящее время является возможность образования графена на поверхности алмазных пленок [26], либо алмазных пленок на поверхности графита [27] при обработке их высокоэнергетическими методами, такими как плазма или лазер. Показано, что при облучении алмазных пленок высокими дозами энергии и последующем отжиге на поверхности алмазных пленок, образованных методом газофазного осаждения, образуются графеновые хлопья, что подтверждается данными Раман (КР) спектроскопии [28].

1.2 Методы синтеза углеродных наноматериалов

Синтез углеродных композиционных материалов, состоящих из атомов углерода в различных аллотропных модификациях, в настоящее время проводится различными группами исследователей.

Помимо синтеза графена, в том числе функционализированного различными допантами, такими как азот, бор, сера, фтор или органические группы, разрабатываются гибриды sp^2/sp^3 или sp/sp^2 углерода, в том числе пористые с высокоразвитой поверхностью, которые рассматриваются как возможные электродные материалы для аккумуляторов или суперконденсаторов [29].

В настоящее время наиболее развитыми методами синтеза углеродных наноматериалов являются получение графена, углеродных нанотрубок и наноалмазов.

К основным методам синтеза графена и оксида графена можно отнести:

1. Механическое отщепление слоев графена.

Впервые графен был получен в результате механического воздействия на высокоориентированный пиролитический графит [19, 30]. Данный метод получения однослойного и многослойного графена основан на том, что Ван-дер-Ваальсовы силы, которые связывают слои ВОПГ между собой, крайне малы. Энергия такой связи составляет примерно 17 кДж/моль, а это значит, что она может быть разорвана при приложении достаточно малых сил. Графеновые листы отделяются от кристаллического графита либо в результате трения небольших кристаллов графита друг о друга, либо с помощью липкой ленты (скотча), в результате чего кристалл расслаивается на чешуйки.

В результате механического воздействия образуется значительное число фрагментов графеновых пленок с различным числом слоев от одного слоя до сотни, что является одним из недостатков данного метода. К тому же данный метод достаточно трудоемок и не подходит для массового получения графена.

2. Жидкофазное расслоение графита.

Водные растворы с добавлением поверхностно активных веществ применяются для расслоения графита на отдельные листы графена [31].

Силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса плоскостей графита в этом случае уменьшается за счет проникновения частиц растворителей с добавлением ПАВ в области между слоями, что приводит к увеличению кристаллитов.

После проникновения атомов или молекул в межплоскостные области, слои графита отщепляются, в большинстве случаев, центрифугированием. Данный метод синтеза позволяет добиться получения определенного количества чешуек однослойного графена, хотя доля выхода многослойного графена все же высока.

3. Окисление графита.

По аналогии с предыдущим методом, данный способ основан на увеличении расстояния между слоями графита. Уменьшение энергии взаимодействия между слоями происходит за счет их окисления потоками кислорода или галогенами [32]. После взаимодействия с сильными окислителями, такими как перманганат калия в смеси с концентрированной серной или азотной кислотой, окисленный графит подвергают либо ультразвуковой обработке в водном растворе, либо центрифугированию, в результате чего происходит расслоение кристаллов графита. После разделения слоев графита получают оксид графена, который восстанавливают водородом до образования восстановленного оксида графена.

При производстве графена в промышленном масштабе на терморасширенный графит воздействуют методом термоудара, который обеспечивает разделение оксида графита и одновременно с этим восстановление слоев до графеновых листов.

4. Химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Принцип метода химического осаждения паров заключается в термокаталитическом разложении углеводородов, находящихся в газовой фазе, на поверхности металлов [33]. На данный момент данный вид синтеза является основным методом для получения одно- и многослойных графеновых структур. При высокой температуре (около 1000°C) и при использовании вакуумной камеры, в которую помещена подложка из служащего катализатором металла (чаще всего применяется медная фольга), прогоняют газообразный углеводород, например, метан или ацетилен, который реагирует с металлической подложкой. После окончания реакции металлическая подложка быстро охлаждается потоком инертного газа. Быстрое охлаждение препятствует агломерации графеновых листов в кристаллы графита.

5. Термическое разложение карбида кремния.

Результатом термического разложения подложки карбида кремния является эпитаксиальный рост пленки графена на поверхности кристалла SiC (0001) [34, 35]. Синтез графена проводится в кварцевой трубке, находящейся под вакуумом или при атмосфере аргона при высоких температурах (выше 1500°C) и длительности около 15 минут. Размер синтезируемой пленки графена сопоставим с размерами подложки, причем С-стабилизированная поверхность карбида кремния позволяет получать графеновые листы более высокого качества с ориентацией слоев графена в одном направлении.

Другим часто применяемым углеродным наноматериалом являются наноалмазы, которые синтезируют в промышленных масштабах различными методами в России, которая является Родиной метода детонационного синтеза наноалмазов, в Китае, США, Украине и др. странах. Самыми распространенными методами синтеза наноалмазов являются синтез при сверхвысоких давлениях и температурах; электронно- и ионно-лучевые методы, использующие облучение углеродсодержащего материала пучками электронов и ионами аргона; химическое осаждение углеродсодержащего пара при высоких температурах и давлениях; детонационный синтез; электрохимическое осаждение на аноде [36-38].

В настоящее время налажено также и крупнотоннажное производство углеродных нанотрубок (УНТ).

Для синтеза УНТ в настоящее время используют несколько методов, основными из которых являются электродуговой [39], лазерной абляции [40], каталитического пиролиза углеводородов [41]. Самый распространенный метод получения УНТ – синтез в плазме

дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере гелия. Главным недостатком этого метода является сложность создания непрерывного процесса. Кроме того, процесс сопровождается образованием большого количества примесей аморфного углерода, фуллеренов, графитизированных частиц, что приводит к низкому выходу целевых УНТ (в случае однослойных углеродных нанотрубок выход не превышает 20 – 40%) и требует их многостадийной очистки.

Метод лазерной абляции заключается в обстреле помещенной в вакуумную камеру графитовой мишени импульсным лазером. Выбитый лазерным импульсом углерод оседает на близко расположенную холодную подложку в виде нанотрубок. Добавляя в мишень разные катализаторы, применяя одновременно несколько лазеров с разной длиной волны излучения, можно добиться получения нанотрубок разных видов. Катализатор должен удовлетворять трем условиям: быть хорошим графитизатором, иметь низкую растворимость в графите и сохранять свою кристаллографическую ориентацию при контакте с графитом. На выход и форму УНТ в этом методе влияет меньшее число параметров, чем при электродуговой возгонке графита.

Процесс каталитического пиролиза жидких углеводородов обладает значительными преимуществами по сравнению с другими методами из-за более низких температур процесса [42]. Важным достоинством пиролиза является возможность осуществления процесса непрерывного получения УНТ. Кроме того, этот метод обладает большими возможностями по выбору вида, вводимого в состав смеси углеводорода и материала металлических катализаторов, варьированию температуры и времени синтеза в соответствии с требуемыми условиями, проведение синтеза без внешних источников давления без использования герметично закрытых автоклавов [43].

Для синтеза тонких углеродных пленок с различными АМ также широко применяют методы газофазного химического осаждения с помощью установок, реализующих модификации этого метода при активации газовой среды (смесь метана/ацетилен и водорода) в разряде постоянного тока (плазмохимическая модификация газофазного химического осаждения) [44] и при термической активации (метод «горячей нити») [45].

Однако до сих пор не существует ни одного метода воспроизводимого синтеза углерода в карбиновой (sp) модификации, который позволял бы получать значимое количество карбина.

Существует большое количество как теоретических работ по возможным структурам гибридных углеродных наноматериалов, состоящих из атомов углерода в различных аллотропных модификациях [46], так и экспериментальных работ по синтезу гибридных углеродных наноматериалов, которые представляют собой смесь атомов углерода в

различных АМ. Синтезированы пленки с высокоразвитой поверхностью, состоящие из смеси атомов углерода в различных АМ, в результате термического разложения некоторых органических продуктов, таких как соя [47], картофель [48], баклажаны [49] и гриб шиитакэ [50]. Во всех этих случаях отличительной особенностью является то, что полученные пористые углеродные наноматериалы имеют очень большую удельную поверхность, но довольно толстые, содержат много аморфного углерода и их структура не регулярна.

Одним из перспективных методов синтеза углеродных наноматериалов является синтез углеродных наноматериалов в среде расплавленных солей, который в основном проводят в среде расплавленных карбонатов, либо в их смеси с хлоридами щелочных металлов. При этом именно карбонат-ионы, либо подаваемый под давлением в солевой расплав диоксид углерода являются прекурсорами образованных углеродных структур. В частности, таким образом получают карбидные покрытия на металлах [51-53].

Синтез аморфных углеродных порошков проводят при электрохимическом восстановлении диоксида углерода на никелевом катоде в среде расплавленных карбонатов щелочных металлов, а именно, тройной карбонатной эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ в температурном интервале 450 – 650°C при приложенном напряжении от 3 до 6 В. Морфология и размер частиц при таком синтезе зависит от напряжения ячейки и температуры, в результате чего были образованы различные формы наноуглерода. Удельная поверхность наноуглерода при 450°C и 5.5 В, имела большую удельную поверхность 868.3 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$ [10].

В работе [12] предложены механизмы прямого и непрямого восстановления диоксида углерода в хлоридном и карбонатном расплавах с образованием углеродных наноматериалов. Осажденный при этом углерод в виде агломерированных плоских частиц в основном состоит из углерода в sp^2 гибридизации с некоторым количеством sp^3 гибридизации.

И.А. Новоселова с соавторами [54] исследовала особенности катодного и анодного разряда диоксида углерода, растворенного под избыточным давлением в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах NaCl-KCl , NaCl-KCl-CsCl и NaCl-KF в интервале температур от 500 до 800°C методом циклической вольтамперометрии на платиновом, золотом и стеклоуглеродном электродах. Установлено, что катодный продукт является смесью наноструктурированных углеродных фаз. При малых плотностях тока ($i_k < 0.03 \text{ А/см}^2$) образуются углеродные пленки, состоящие из хорошо структурированного графита. В интервале плотностей тока $0.04 \text{ А/см}^2 < i_k < 0.40 \text{ А/см}^2$ катодный продукт представлял собой порошки наноразмерных структур углеродных фаз: поликристаллический графит, графеновые фрагменты, аморфный углерод, УНТ, углеродные нановолокна. Процент УНТ в

углеродном продукте, полученном в системе NaCl-KCl максимально достигал 40 об. %, а из системы NaCl-KCl-CsCl не превышал 5 об. %, основным продуктом в последней системе был аморфный углерод.

В работе [11], где осаждение углеродных проволок высоко дефектного sp^2 гибридного состояния проводили на вольфрамовом катоде в расплаве LiCl-NaCl- Na_2CO_3 под атмосферой CO_2 , высказывается предположение, что синтез углерода в хлоридном расплаве является более предпочтительным, чем в карбонатном.

В 2023 г. Ю.Норикава с соавторами под током синтезировали алмаз на никелевой подложке в расплавленном электролите LiCl-KCl- K_2CO_3 -KOH при $700^\circ C$, причем именно добавление KOH, как источника водорода, позволило получить алмазный sp^3 продукт, свободный от sp^2 гибридного состояния [55].

В основном поисковые запросы в глобальной сети Интернет, а именно статьи и патенты по синтезу углеродных материалов (алмаза, графена и допированного бором графена) в расплавленных солевых системах связаны с исследованиями, которые в настоящее время проводятся в ИВТЭ УрО РАН под руководством д.х.н. Елшиной Л.А. [13-15].

Очевидно, что расплавленные соли являются чрезвычайно привлекательной реакционной средой для синтеза новых углеродных наноматериалов, в том числе и в хлоридных расплавах, не содержащих ни карбонатных ионов, ни диоксида углерода в качестве углеродных прекурсоров. В настоящей работе решается вопрос синтеза углеродного наноматериала с регулярной иерархической структурой с высокой удельной поверхностью, изучены структура, морфология и состав, а также показаны направления возможного применения этих иерархически структурированных углеродных пленок.

Заключение к главе 1.

Анализ литературных данных и накопленного в ИВТЭ УрО РАН опыта получения наноструктурированных материалов в высокотемпературных солевых расплавах показал, что использование таких сред обеспечивает благоприятные условия для образования и стабилизации продуктов, в том числе углеродных, с высокоразвитой поверхностью, которые могут быть востребованы во многих областях науки и технологии, таких как электрохимическая энергетика и очистка промышленных вод от ионов тяжелых металлов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

2.1 Схема синтеза ИСУП

Химическое взаимодействие D-глюкозы с жидкими металлами – магнием, алюминием или цинком – в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов исследовали в открытом корундовом тигле, помещенном в печь вертикального нагрева. Принципиальная схема синтеза и выделения иерархически структурированных углеродных пленок представлена на рисунке 2.1.

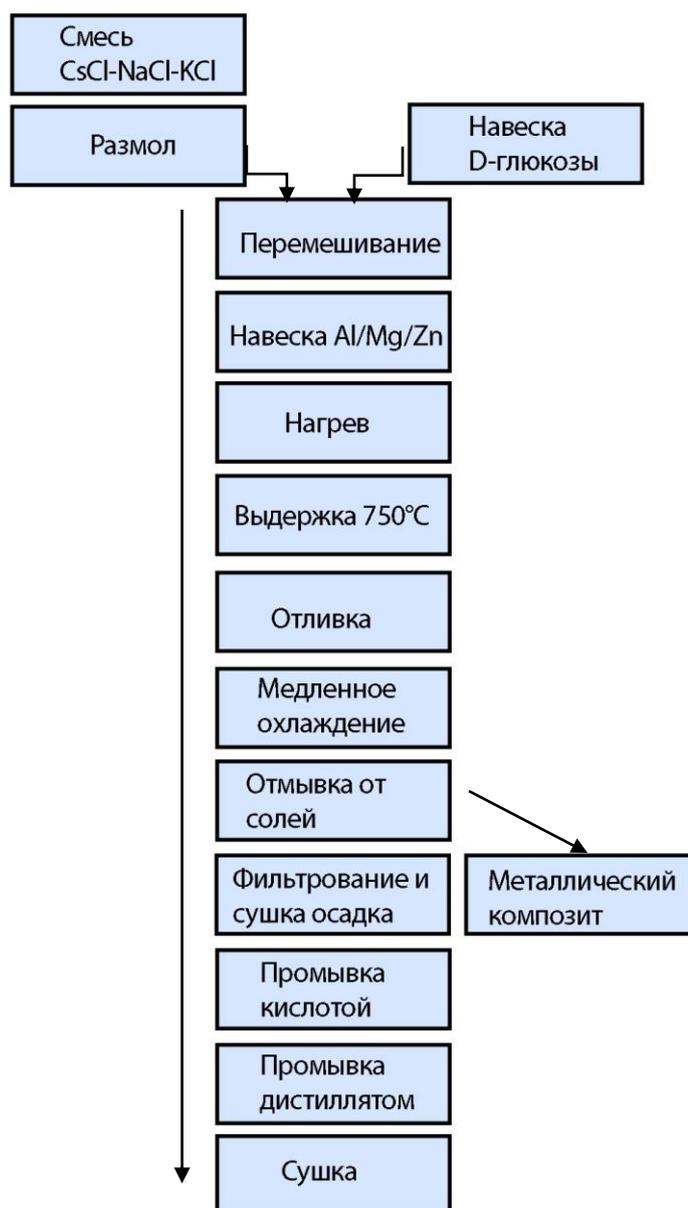


Рисунок 2.1 – Схема синтеза иерархически структурированных углеродных пленок (ИСУП)

Эта схема была первоначально разработана для синтеза алюминий-графенового композитного материала с использованием одного из органических прекурсоров, в данном случае – порошка D-глюкозы. В качестве солевого расплава первоначально использовали легкоплавкую негигроскопичную тройную эвтектическую смесь CsCl-KCl-NaCl (0.3:0.245:0.455 мол. %) (температура плавления 480°C), либо эквимольную смесь KCl-NaCl (0.5:0.5 мол. %) с температурой плавления 700°C. В дальнейшем для синтеза была использована только тройная эвтектическая смесь CsCl-KCl-NaCl для уменьшения содержания в расплаве хлорида калия, который был основным компонентом, загрязняющим углеродные пленки. Температура плавления тройной эвтектической смеси составляет 480°C, температура синтеза ИСУП не превышала 700 – 750°C, всегда оставаясь при этом выше температуры плавления металлов, которые участвовали во взаимодействии (650°C для магния и 662°C для алюминия). Дальнейшее повышение температуры взаимодействия было нецелесообразно вследствие высокого солеуноса компонентов солевой смеси.

Предварительно переплавленную смесь солей тщательно размалывали в фарфоровой ступке и перемешивали с навеской D-глюкозы, которая составляла не более 10 % по массе. Диски металлов – реагентов точно вытачивали по размеру тигля непосредственно перед проведением эксперимента с целью предотвратить возможное окисление поверхности активных металлов – магния и алюминия – кислородом воздуха. Цинк был использован в виде металлических гранул, которые также помещали под слой солей перед экспериментом. Полученную смесь хлоридов щелочных металлов с навеской глюкозы помещали на поверхность твердого металла – магния, алюминия или цинка, нагревали до рабочей температуры 700 или 750°C и выдерживали при постоянной температуре от 0.5 до 2 ч в зависимости от количества прекурсора – D-глюкозы. Окончание синтеза определяли по прекращению легких хлопков, связанных со сгоранием выделяющихся пузырьков водорода при выходе на границу «расплавленная соль – воздух» [56].

После высокотемпературной выдержки солевой расплав вместе с металлом выливали в холодный тигель. После застывания солевую смесь с металлическим корольком и углеродным порошком заливали дистиллированной водой. Углеродный порошок в виде черных легких пленок, плавающих по поверхности воды после растворения соли, отмывали от солей, фильтровали, промывали от остатков наноксидов соответствующих металлов 30 % раствором H_2SO_4 и затем несколько раз дистиллированной водой до нейтрального значения pH раствора после фильтрации.

На дне стакана после растворения реакционной смеси обнаруживаются королки металла и взвесь нанопорошка оксидов металлов в зависимости от взаимодействующего металла [57], в частности MgO, Al_2O_3 , ZnO с размерностью 20 – 50 нм.

Затем углеродные пленки, снятые с поверхности бумажного фильтра, высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150°C.

Структура ИСУП до и после промывания в растворе серной кислоты остается стабильной, что было показано средствами СЭМ, КР спектроскопии и РФЭС спектроскопии.

Все дальнейшие исследования выполнялись с образцами ИСУП, которые прошли предварительную пробоподготовку по описанной в разделе схеме.

2.2 Протокол исследования иерархически структурированных углеродных пленок

Иерархически структурированные углеродные пленки до и после взаимодействия с растворами, содержащими ионы поливалентных металлов – хрома и марганца, а также термического отжига были исследованы по стандартному протоколу.

1. Определение удельной поверхности ИСУП методом БЭТ,
2. Определение фазового состава при помощи рентгенофазового анализа,
3. Сканирующая электронная микроскопия с микрорентгеноспектральным анализом (энергодисперсионные спектры),
4. Рентгеновская фотоэлектронная и Оже-спектроскопия,
5. Спектроскопия комбинационного рассеяния света,
6. Синхронный термический анализ.

В ряде случаев были получены данные о структуре ИСУП методом просвечивающей электронной микроскопии с дифракцией на отдельных участках (SAED).

Концентрацию ионов бихромата и перманганата до и после адсорбции поверхностью углеродных наноматериалов – ИСУП, графена и термовосстановленного оксида графена – определяли при помощи атомно-абсорбционного метода химического анализа.

2.3 Методы аттестации иерархически структурированных углеродных пленок и побочных продуктов взаимодействия

Метод рентгенофазового анализа использован для фазового и структурного анализа ИСУП, синтезированной на алюминии, и оксидных порошков при помощи дифрактометра RIGAKU D/MAX-22 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5418\text{\AA}$), монохроматизированного графитовым монохроматором. Измерения проведены сканированием дифракционной картины в

интервале углов $10\text{--}80^\circ$ с шагом 0.05° по 2θ и временем накопления в точке 10 с при комнатной температуре.

Иерархически структурированную углеродную пленку, синтезированную на цинке, исследовали с использованием порошковой рентгеновской дифракции в режиме Брэгга – Брентано. Измерения проведены на порошковом дифрактометре PANalytical X'pert Pro (излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) с Ni фильтром при комнатной температуре сканированием в диапазоне 2θ от 10 до 90° с шагом 0.05° по 2θ в Уральском Федеральном университете (Екатеринбург)

Фазовый и структурный анализ синтезированного на поверхности расплавленного магния образца углерода проводили в интервале углов 2θ от 5 до 120° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.01^\circ$ на дифрактометре Rigaku MiniFlex600 (Rigaku, Япония). Для уточнения структурных параметров синтезированных пленок использовали метод полнопрофильного анализа Ритвельда с применением программы Fullprof Suite.

Фазовый состав образцов был идентифицирован с использованием баз данных ICDD – PDF и PDF2.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и Оже-спектроскопия были применены для исследования поверхности углеродных пленок и углеродно-оксидных композитов при помощи РФЭ спектрометра K Alpha XPS Sys ПЭМ, ThermoFisherScientific. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) основан на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) [58].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является очень эффективным методом для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и приповерхностной области различных материалов, в том числе углеродных. Основой метода является фотоэффект, в котором электрон первоначально поглощает фотон с энергией и покидает твёрдое тело с кинетической энергией, определяемой уравнением (2.1):

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_i - \varphi \quad (2.1),$$

где E_{kin} – измеренная величина кинетической энергии, E_i – энергия связи электрона, φ – работа выхода вещества. В методе РФЭС измеряется кинетическая энергия фотоэлектронов, но выражение (2.1) можно использовать для вычисления энергии связи.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из наиболее чувствительных методов для изучения не только зарядового состояния, но также и спиновых конфигураций углерода. Метод РФЭС для определения состава вещества выгоден тем, что

обзорный спектр позволяет получить информацию об элементном составе материала [59]. Определив площади под пиками, сформированными фотоэлектронами, эмитированными различными атомами образца и вышедшими в вакуум без неупругих соударений, можно оценить относительные концентрации компонентов мишени в приповерхностном слое толщиной порядка нескольких нанометров.

Спектрометр РФЭС K-Alpha обладает разрешением до 30 мкм. Размер пятна рентгеновского излучения составляет 30 – 400 мкм, диапазон измеряемых энергий фотоэлектронов 5 – 1500 эВ (разрешение по энергии 3 мэВ). Разложение контура полученных сложных спектров на составляющие компоненты было проведено с помощью программного обеспечения PeakFit. Анализ полос разложения проводили, главным образом, основываясь на электронной базе данных XPSsimplified. Прибор позволяет проводить элементный анализ образца, определяя химические и электронные состояния атомов исследуемых объектов. Исследование Оже-спектров позволяет точно определять долю атомов углерода, которые находятся в sp^2 и sp^3 гибридизированных состояниях.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (СКР) использована для определения фазового состава синтезированных пленок. Состав и аллотропную модификацию исследуемого углеродного материала, а также осажденных на поверхность ИСУП оксидных фаз анализировали с помощью микроскопа-спектрометра Renishaw U-1000 (Великобритания). При проведении экспериментов в качестве возбуждающего источника применяли аргоновый ионный лазер (1160 Physics model) с воздушным охлаждением с линейно-поляризованным излучением с длиной волны 514.5 нм и мощностью 20 мВт. Пленки исследовались с двух сторон – гладкой и развитой в диапазоне 50 – 3200 $см^{-1}$. Диаметр пятна лазера составлял 1 мкм. Для непрозрачного материала глубина проникновения Рамановского сигнала составляет порядка 1 мкм.

Для каждого образца было снято и проанализировано более 10 спектров. В работе приведены типичные спектры, полученные для каждой стороны пленки. Последующий анализ колебательных спектров проводили при помощи встроенного программного обеспечения (ПО) Wire 3.0, а аппроксимация спектральных линий на лоренцианы была проведена с использованием программного пакета Fityk 0.9.8.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была применена для анализа поверхности углеродных образцов с использованием микроскопа Tescan MIRA 3 LMU и Merlin (Carl Zeiss NTS, Германия) в режимах вторичных (SE) и обратно-рассеянных (BSE) электронов. Элементный анализ поперечного сечения проводили при помощи системы

рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором Oxford Instruments INCA Energy 350/X-max 80 и MAXN, (Oxford instruments, UK). Данные растровые электронные микроскопы обладают высоким пространственным разрешением (In-Beam SE) – 1 нм при 30 кВ и 2 нм при 3 кВ и разрешением (SE типа ET) – 1.2 нм при 30 кВ и 2.5 нм при 3 кВ, ускоряющее напряжение прибора – от 0.2 кВ до 30 кВ, диапазон возможных увеличений – от $\times 5$ до $\times 300\,000$ раз.

Просвечивающая электронная микроскопия проведена с использованием Фурье преобразований для исследования микроструктуры, фазового состава и анализа элементного состава углеродных наноматериалов.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является методом, который визуализирует образец с использованием электронного. При просвечивающей микроскопии разрешение изображения составляет около 1 – 2 Å. Электроны высокой энергии (80 кэВ – 200 кэВ) передаются через электронно-прозрачные образцы (толщиной около 100 нм). ПЭМ имеет лучшее пространственное разрешение, чем СЭМ, но требует более сложной подготовки образца.

Методами визуализации в просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) являются: дифракционный контраст, фазовый контраст и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) [60].

Контраст изображения получается при взаимодействии электронного пучка с образцом. На полученном ПЭМ-изображении более плотные области и области, содержащие более тяжелые элементы, кажутся темнее из-за рассеяния электронов в образце. Кроме того, рассеяние от кристаллических плоскостей вносит дифракционный контраст. Этот контраст зависит от ориентации кристаллической области в образце относительно электронного пучка.

Физический смысл на примере прямого преобразования Фурье может быть понят как набор пространственных гармоник в изображении, пришедших каждая из своей точки в фокальной плоскости линзы. Аналогично прямому преобразованию линза осуществляет и обратное, т.е. каждому плоскому волновому фронту ставится в соответствие точка в фокальной плоскости ω линзы. Предположим, что это идеальный объектив, подразумевающий взаимно однозначное отображение информации между объектом и изображением. Таким образом, между задней фокальной плоскостью и плоскостью изображения выполняется обратное преобразование Фурье дифракционной картины [61, 62].

В большинстве случаев на изображении высокого разрешения наблюдается периодический полосчатый контраст, который может дать детальную информацию об

ориентировке кристалла. Современные микроскопы, работающие при ускоряющем напряжении 200 – 400 кВ, имеют разрешение 0.15 – 0.19 нм, позволяет идентифицировать фазовый состав наноструктурных материалов [63].

Таким образом, можно утверждать, что метод ПЭМ является надежным и эффективным методом определения тонкой кристаллической структуры углеродных наноматериалов.

Исследования методом ПЭМ были проведены на образцах ИСУП, синтезированных на цинке, на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2010 (Япония) в Школе Инжиниринга и наук о материалах Университета Лондона Королевы Марии и на алюминии на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония) в Институте электрофизики УрО РАН.

Основные характеристики просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100: ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ; сверхвысокое разрешение по линиям 0.14 нм, по точкам 0.19 нм при 200 кВ.

Синхронный термический анализ

Для детального анализа термического поведения углеродного наноматериала ИСУП, а также для определения изменений состава газовой фазы, происходящих при высокотемпературных превращениях, использовали комплекс термического анализа, состоящий из STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH). Это позволяло синхронно фиксировать изменение массы образца и кривой ДСК, а также изменение газового состава атмосферы в измерительной ячейке. Измерения проводили в алундовых тиглях с крышками в интервале температур 35 – 900°C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Измерительную ячейку продували аргоном или воздухом со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного пакета NETZSCH Proteus.

Метод БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера) применен для определения удельной поверхности синтезированных углеродных пленок с использованием прибора Сорби N.4.1 (Meta, Россия).

Отжиг ИСУП проводили в печи вертикального нагрева на воздухе при температурах 350, 450, 500 и 700 С и в атмосфере аргона при температуре 800°C.

Восстановительные и сорбционные свойства ИСУП по отношению к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и MnO_4^- изучали в статическом режиме при температурах от комнатной до 80°C в нейтральных растворах. Сравнение адсорбционных и восстановительных свойств углеродных пленок проводили также с промышленно произведенным графеном фирмы VT Corp Generique Nano PVT Ltd. (Индия), а также термически восстановленным оксидом графена ВОГ–Б1 (Москва, Россия). Взаимодействие ИСУП с раствором перманганата натрия было исследовано в широком диапазоне концентраций и значений pH – от 1 до 14.

Атомно-абсорбционный метод химического анализа с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) был использован для определения количества ионов шестивалентного хрома и семивалентного марганца в водных растворах до и после адсорбции этих ионов на углеродные наноматериалы ИСУП.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

3.1 Оценка термодинамической вероятности синтеза иерархически структурированных углеродных пленок

При химическом взаимодействии D-глюкозы с жидкими цинком, алюминием и магнием на поверхности металлов под слоем расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия, калия и натрия образуются большие количества черных пленок, которые визуально определяются как на поверхности, так и в объеме расплавленной соли, и после ее застывания. После растворения соли углеродные пленки плавают по поверхности воды, даже в том случае, когда образуют крупные агломераты, (Рисунок 3.1) и легко распадаются на отдельные хлопья при сушке.

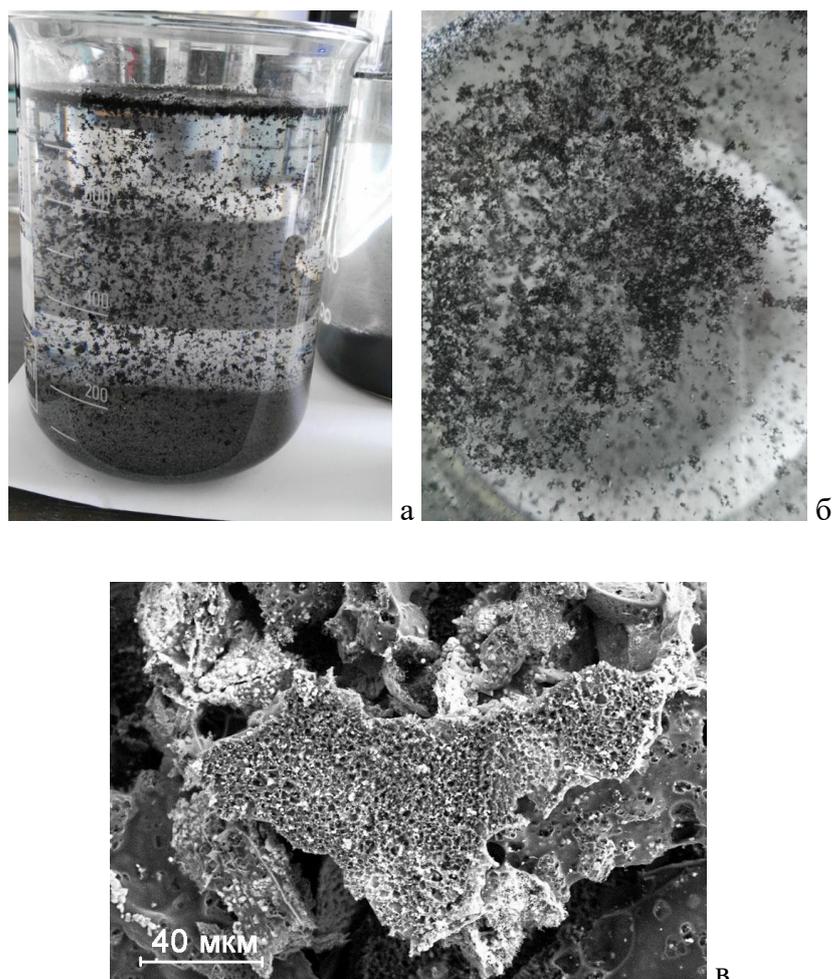


Рисунок 3. 1 – Фотографии углеродных пленок после растворения соли: а – вид сбоку, б – вид сверху; в – электронная микрофотография углеродных пленок

Взаимодействие расплавленных металлов с глюкозой протекает по реакциям (3.1) – (3.3). Величины изменения энергии Гиббса этих химических реакций, полученные с использованием пакета программ HSC 5.11, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Изменение энергии Гиббса возможных реакций, протекающих в системе «расплавленный металл – глюкоза»

Реакция	ΔG_{700° , кДж/моль	ΔG_{750° , кДж/моль	ΔG_{800° , кДж/моль
$6Mg + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 6MgO + 6H_2 \uparrow$ (3.1)	-2604.15	-2558.78	-2499.92
$6Zn + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 6ZnO + 6H_2 \uparrow$ (3.2)	-1127.98	-1084.79	-1028.16
$4Al + C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6C + 2Al_2O_3 + 6H_2 \uparrow$ (3.3)	-2364.51	-2320.5	-2263.07

Изменение энергии Гиббса реакций для всех трех металлов – большая отрицательная величина, процесс протекает очень энергично с выделением газообразного водорода, который был определен методом газовой хроматографии. Как и следовало ожидать, наиболее энергично процесс идет для наиболее активного из перечисленных металлов – магния, немного менее активно для алюминия. Следовательно, процесс взаимодействия всех исследованных расплавленных металлов с порошком глюкозы под слоем расплавленных галогенидов термодинамически возможен.

Поскольку термодинамически возможно образование углерода при взаимодействии глюкозы с исследованными металлами и при более низких температурах, в том числе при температурах затвердевания металла, были проведены эксперименты по синтезу ИСУП при длительной выдержке глюкозы с твердыми цинком, магнием и алюминием при температуре 600°C под слоем солевого расплава, однако, процесс образования углеродных пленок не происходит вследствие образования на металлах чрезвычайно плотной оксидной пленки, которая препятствовала дальнейшему взаимодействию. Были проведены эксперименты по получению ИСУП при взаимодействии расплавленных металлов (алюминия, магния и цинка) с порошком глюкозы без покровного слоя расплавленных галогенидов, а также при выдержке порошка глюкозы под слоем расплавленных хлоридов щелочных металлов без слоя расплавленных металлов, однако, ни в одном из этих случаев ИСУП не были синтезированы.

Протекание реакции синтеза углеродных пленок считали законченной после прекращения выделения пузырьков водорода, а именно прекращению легких хлопков,

связанных со сжиганием выделяющихся по реакциям (3.1) – (3.3) пузырьков водорода при выходе на границу «расплавленная соль – воздух».

На поверхности жидкой металлической капли происходило восстановление углерода до атомарного состояния. Атомы углерода затем диффундировали как в объем расплавленного металла, так и в объем расплавленного солевого флюса, т.к. коэффициенты диффузии атомарного углерода в обеих средах примерно одинаковы. На границе «расплавленный металл – солевой расплав» при этом образуется иерархически структурированная углеродная пленка размерами до 1000 мкм, имеющая различную структуру с разных сторон.

3.2 Исследование иерархически структурированных углеродных пленок методом сканирующей электронной микроскопии

Методом сканирующей электронной микроскопии были проведены исследования морфологии углеродных пленок, полученных на расплавленных цинке, алюминии и магнии.

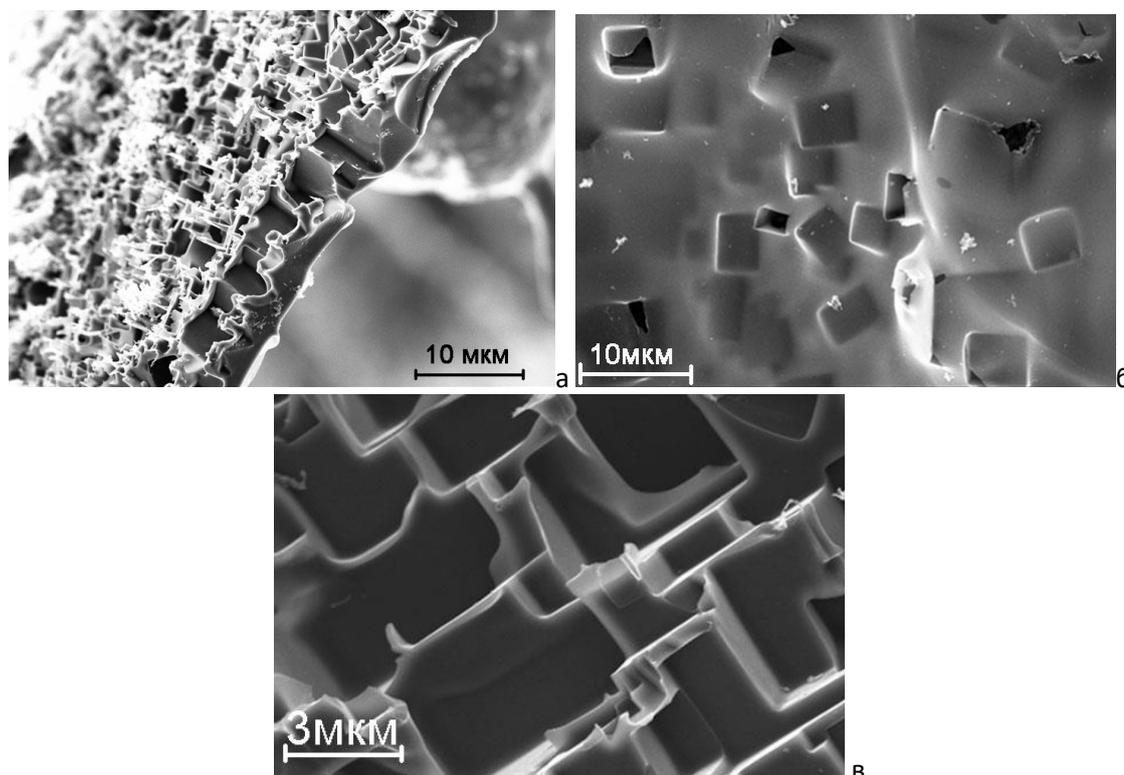


Рисунок 3.2 – Изображение углеродной иерархически структурированной пленки, синтезированной на магнии, а – вид сбоку, изображение гладкой (б) и развитой (в) стороны пленки во вторичных электронах

Микрофотографии полученных пленок с линейными размерами до нескольких мм приведены на рисунках 3.2 и 3.3. Морфология поверхностей пленки, полученных на всех исследованных металлах, идентична: они гладкие с одной стороны (Рисунок 3.2б) и обладают сложной кристаллической иерархической структурой с другой стороны (Рисунок 3.2в). Кристаллиты расположены в виде непрерывных ступеней с углом между ними, равным 90° . Средний размер кристаллита равен 2 мкм, а глубина составляет порядка 1 мкм. Проведенный EDS анализ (Рисунок 3.4.) гладкой и развитой сторон полностью аналогичен: он показал, что обе стороны пленки, синтезированные на расплавленной магниевой капле, состоят из чистого углерода.

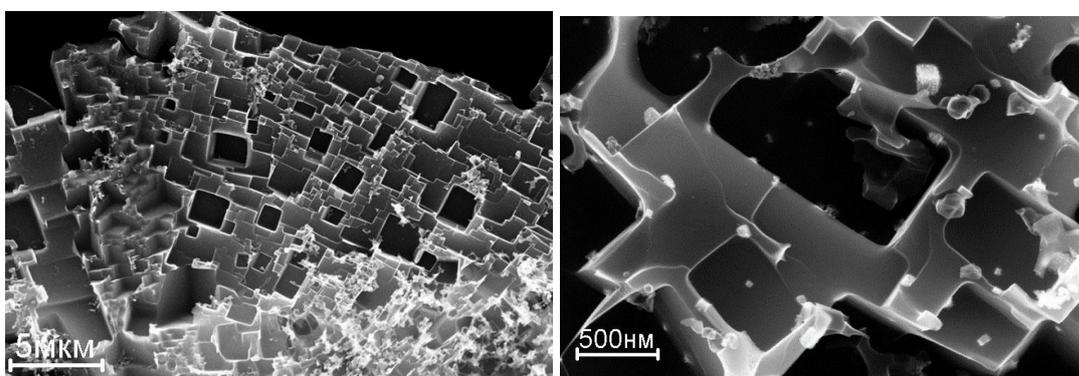


Рисунок 3.3 – Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) углеродной пленки, полученной на цинке

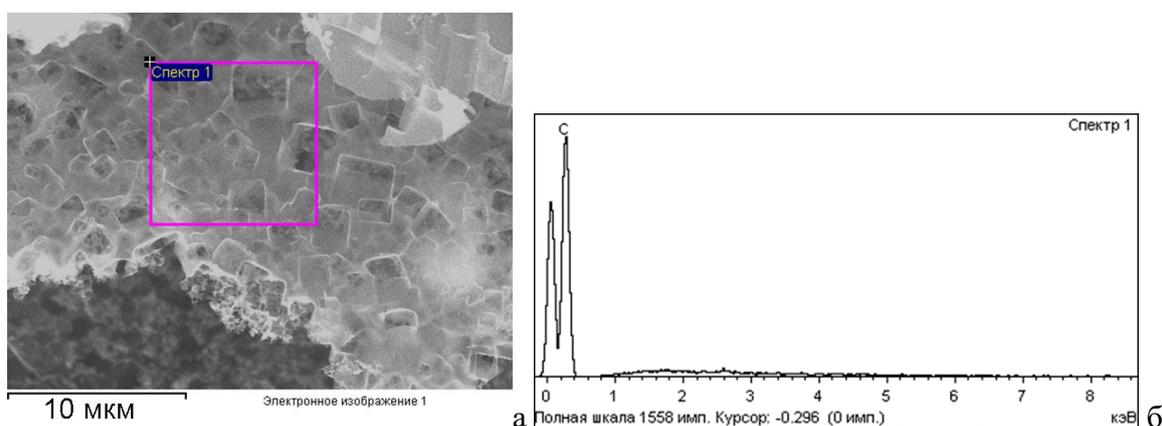


Рисунок 3.4 – Электронное изображение углеродной иерархически структурированной пленки, синтезированной на магнии (а), энергодисперсионный спектр (б) и таблица содержания углерода (в)

Полученные при более высоком увеличении микрофотографии гладкой стороны (Рисунок 3.5.а) показывают, что она также имеет микрорельеф и толщина гладкого слоя может быть оценена как 60 – 70 нм. В то время как толщина развитого слоя составляет порядка 960 нм. Таким образом толщина иерархически структурированной углеродной пленки составляет около 1 мкм (Рисунок 3.5 б).

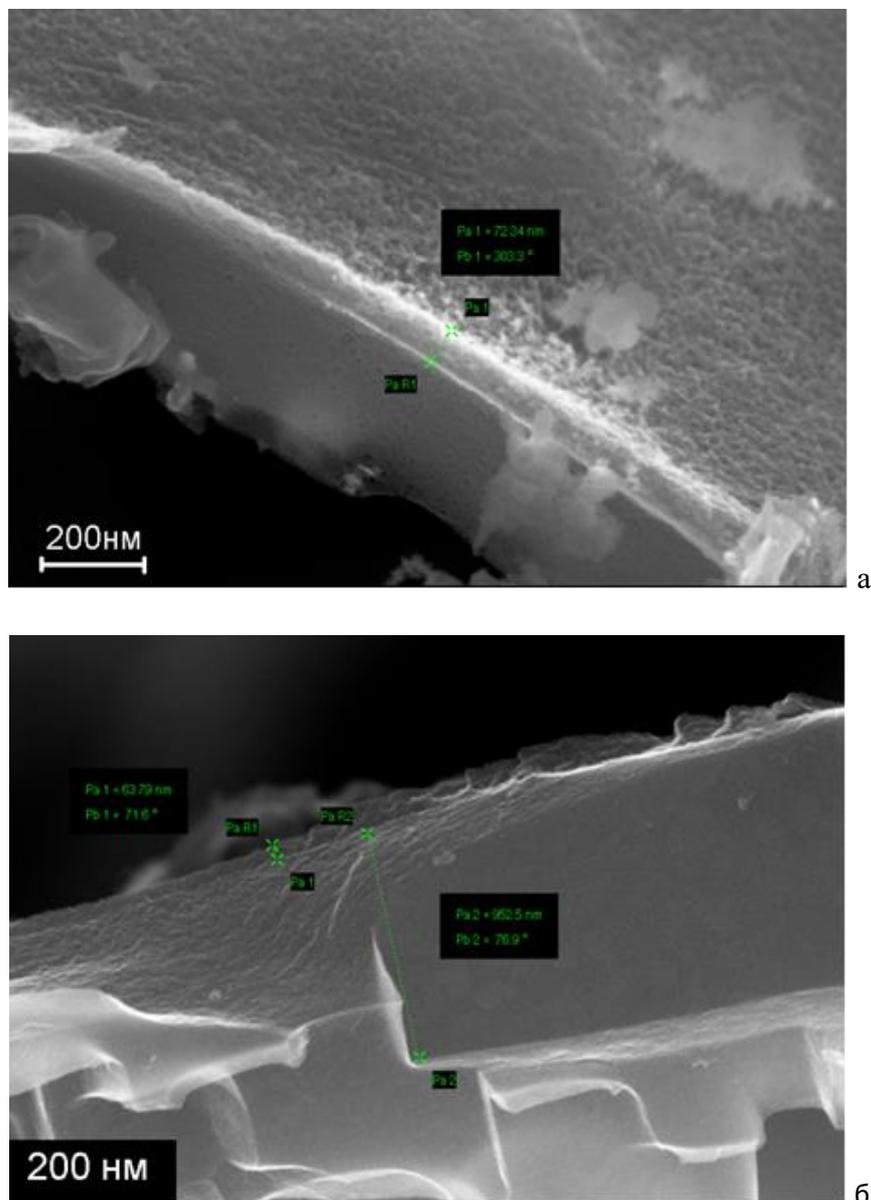


Рисунок 3.5 – СЭМ изображение края ИСУП, синтезированной, а – на цинке, б – на магнии

Проведенный микрорентгеноспектральный анализ гладкой и развитой сторон ИСУП, образованных на поверхности алюминиевой капли (Рисунок 3.6.г), показал, что в химическом составе пленки также присутствует только 100% углерод. Такой же спектр был снят и для ИСУП, образованной на поверхности цинка.

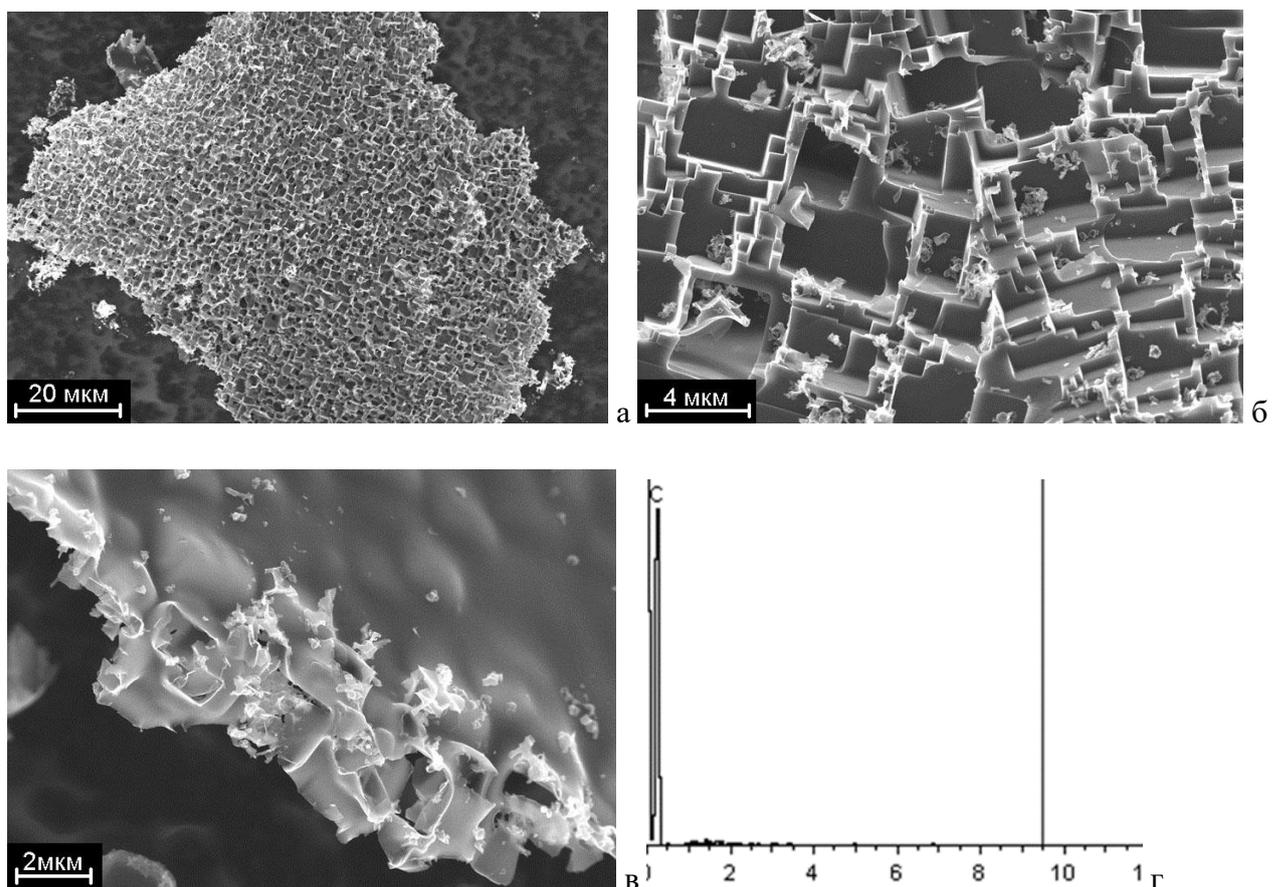


Рисунок 3.6 – Сканирующая электронная микроскопия: а – общий вид пленки, полученной на алюминии; б – развитая сторона пленки; в – гладкая сторона пленки; г – энергодисперсионный спектр пленки

Известно, что каждая гибридинированная форма углерода имеет свой характеристический угол. Так sp гибридинированный углерод характеризуется углом 180° , sp^2 гибридинированный углерод – 120° , sp^3 гибридинированный углерод – $109^\circ 28' 16''$. Обращает внимание, что измеренный средствами электронной микроскопии характеристический угол иерархически структурированной углеродной пленки не равен ни одному из известных из литературы углов, связанных со всеми тремя гибридинизациями, и его величина равна 110.7° (Рисунок 3.7), что является промежуточной величиной между характеристическим углом sp^2 и sp^3 гибридинированных состояний углерода

Следовательно, при высокотемпературном взаимодействии D – глюкозы на поверхности расплавленного металла под слоем расплавленных хлоридов щелочных металлов вне зависимости от используемого металла (алюминий, цинк, магний) образуется иерархически структурированная пленка углерода с линейными размерами до 1000 мкм и толщиной 1 мкм – гладкая с одной стороны и с развитым кубическим рельефом с другой стороны. При этом иерархически структурированная пленка, образованная при

взаимодействии глюкозы на поверхности жидких алюминия, магния и цинка, состоит из чистого 100% углерода.

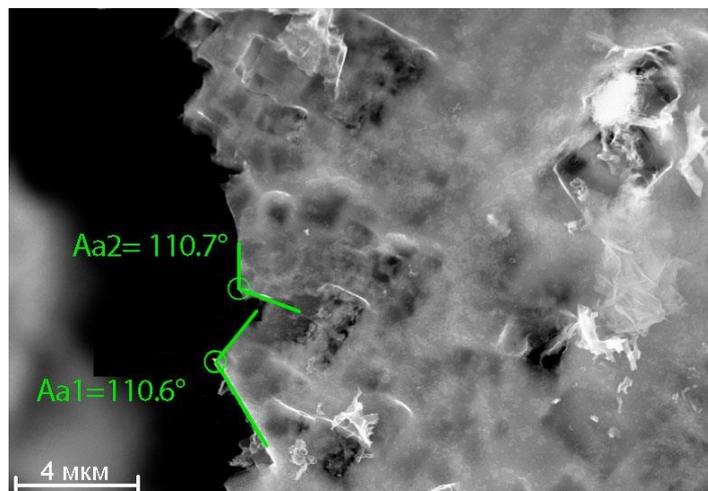


Рисунок 3.7 – Изображение во вторичном электронном излучении края углеродной пленки

3.3 Определение удельной поверхности иерархически структурированных пленок углерода методом БЭТ

Удельная поверхность углеродных пленок, определенная сразу после синтеза, промывания в дистиллированной воде и сушки, образованных на цинке, алюминии и магнии, составляет 237, 260 и 290 м²/г соответственно. Очевидно, что эта величина много меньше удельной поверхности графена, рассчитанная как 2680 м²/г [21]. Величина удельной поверхности образованных на всех металлах углеродных пленок ИСУП приближается к удельной поверхности наноалмазов, которая составляет 250 м²/г [64].

Величина удельной поверхности существенно увеличивается после промывания в разбавленной серной кислоте с последующим промыванием дистиллированной водой и сушкой при температуре 100°C до 540, 547 и 580 м²/г, соответственно, что может быть связано с удалением остаточных количеств наноксидов металлов (цинка, алюминия, магния) образованных при синтезе по реакциям (3.1) – (3.3).

В целях стандартизации дальнейшие исследования ИСУП, синтезированных на различных металлах, всегда осуществляли после промывки в серной кислоте и сушке при температуре 150°C. Однако, как будет показано далее, даже в этом случае небольшие количества наноксидов соответствующих металлов могли оставаться в углеродных пленках вследствие их чрезвычайно развитой поверхности.

3.4 Исследование состава иерархически структурированной углеродной пленки методом рентгенофазового анализа

На рисунке 3.8 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы графита и графена, взятые из литературных данных [65], отличающиеся существенным образом. Графит имеет высокий и узкий пик при 26° , в то время как дифрактограмма графена характеризуется большим гало в области углов $10 - 20^\circ$ по 2θ , которое, по-видимому, обусловлено наличием структурно разупорядоченных фрагментов: наличием аморфной фазы, либо малым размером кристаллитов. Таким образом, переход из макрокристаллического к наносостоянию от графита к графену приводит к уменьшению интенсивности и уширению пика графита (002).

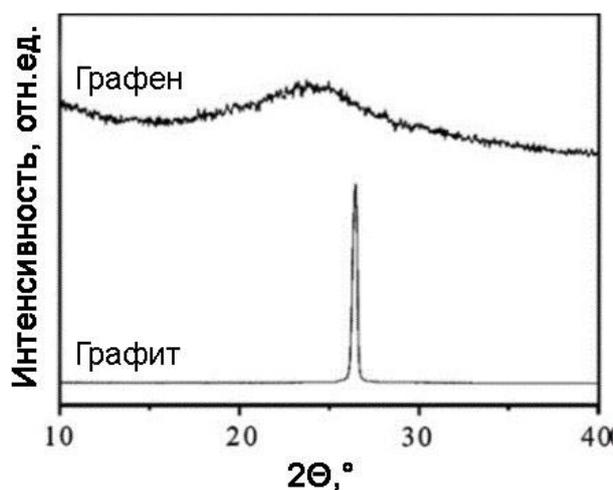


Рисунок 3.8 – Типичные рентгеновские дифрактограммы (верхняя кривая) графена, (нижняя кривая) графита в интервале углов 2θ от 10 до 40° по литературным данным [65]

Рентгеновская дифрактограмма ультрамикродисперсного алмаза [65] также существенно отличается от рентгенофазовой дифрактограммы кристалла алмаза: наблюдается уменьшение интенсивности и уширение основных кристаллографических рефлексов, в частности (111). Кроме того, на дифрактограмме ультрамикродисперсного алмаза появляется большое гало в области углов $10 - 20^\circ$ по 2θ , также, как и в случае графена (Рисунок 3.9).

На рентгенограмме ИСУП, синтезированной на магнии, наблюдается лишь диффузное рассеяние в виде широких рефлексов (гало) (рисунок 3.10). Такая картина возможна в двух случаях: либо это аморфный материал, либо мелкодисперсная кристаллическая фаза. Структура аморфных материалов характеризуется ближним порядком в расположении атомов

ближайшего окружения. Одним из способов подтверждения является построение модели ближайшего расположения атомов в аморфном состоянии и сравнение теоретической кривой с экспериментальной рентгенограммой. Межатомные расстояния и число атомов в ближних координационных сферах для расчета кривой берутся из структурных данных кристаллической решетки.

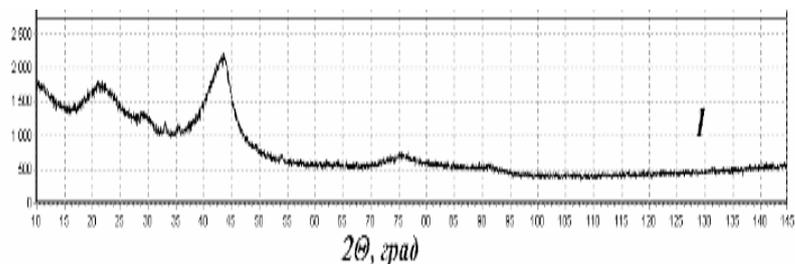


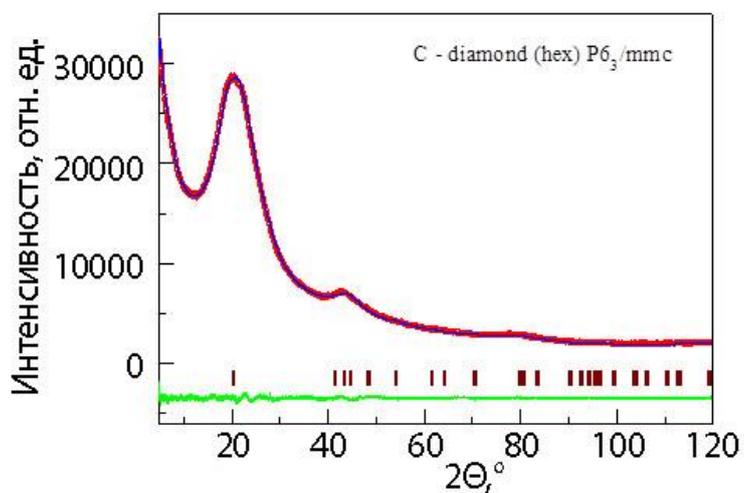
Рисунок 3.9 – Рентгеновская дифрактограмма ультрадисперсного алмаза [65]

Для оценки реального состояния углеродной пленки был использован другой подход: описание профиля экспериментальной рентгенограммы согласно «мелкокристаллической» модели [66] с использованием полнопрофильного анализа Ритвельда [67]. Результаты анализа показывают, что наблюдается совпадение углового положения гало на 41.2° с угловыми положениями ряда рефлексов для гексагональной решетки углерода (гексагональный алмаз, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ с параметрами решетки $a=2.46 \text{ \AA}$, $c=8.84 \text{ \AA}$ [68]). На рисунке 3.10 приведены экспериментальная рентгенограмма образца ИСУП и ее моделирование с помощью программы FullProf Suite. При расчете было проведено варьирование ширины рефлексов, полагая, что их уширение обусловлено малым размером зерна изотропной формы. Для учета влияния гексагональной решетки были дополнительно введены поправки на изменение формы частиц по осям, в результате чего получено хорошее согласие теоретического профиля с экспериментальным.

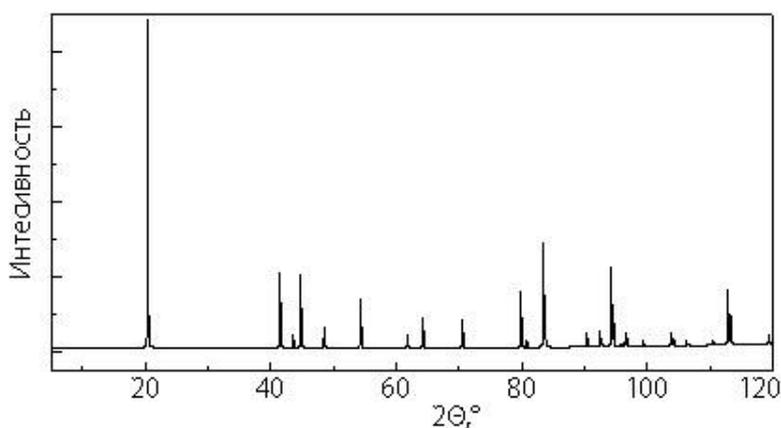
Разностная кривая (Рисунок 3.10) показывает хорошее согласие расчёта с экспериментом и сравнение с рентгенограммой кристаллической фазы гексагонального углерода (на рисунках 3.10а и 3.10б угловое положение и интенсивности широких рефлексов согласуются с положением рефлексов кристаллической фазы) дает основание считать, что в результате синтеза образовалась мелкокристаллическая (наноструктурированная) фаза. Рассчитанная форма частиц близка к эллипсоиду, сжатою по оси c для ячейки углерода.

Из представленных результатов можно предположить, что в образце углерода, синтезированном на магнии, реализуется мелкодисперсная кристаллическая фаза углерода с

гексагональной кристаллической решеткой (пространственная группа $P6_3/mmc$ с параметрами решетки $a=2.46 \text{ \AA}$, $c=8.84 \text{ \AA}$).



а



б

Рисунок 3.10 – Экспериментальная (красная) и теоретическая (синяя) рентгенограммы образца иерархически структурированного углеродного порошка, синтезированного на магнии (а). Штрихи – угловые положения мелкодисперсного гексагонального углерода по типу гексагонального алмаза. Зеленая линия – разность между расчетом и экспериментом. Расчетная рентгенограмма образца гексагонального алмаза (б)

В целом дифракционная картина ИСУП, полученной на алюминии (Рисунок 3.11), аналогична картине ИСУП, синтезированной на магнии (Рисунок 3.10). Однако, на рентгенограмме помимо диффузного фона, вызванного чрезвычайно малым размером углеродных частиц (размер которых будет оценен по КР спектру позже в разделе 3.5), отчетливо определяются пики на 26.62° , который обычно приписывают алмазоподобному углероду (DLC) [69], 41.20° , соответствующий грани (100) гексагонального алмаза –

лонсдейлита, 43.78° , соответствующий грани (111) кубического алмаза. Так как получается интегральная характеристика, спектр осложнен наличием либо слишком мелких, либо аморфных частиц углерода. На рентгеновском спектре имеется также пик на 29.84° , отмеченный на рисунке 3.11 «звездочкой» *, который соответствует грани (002) карбина – углерода в sp гибридизации [70].

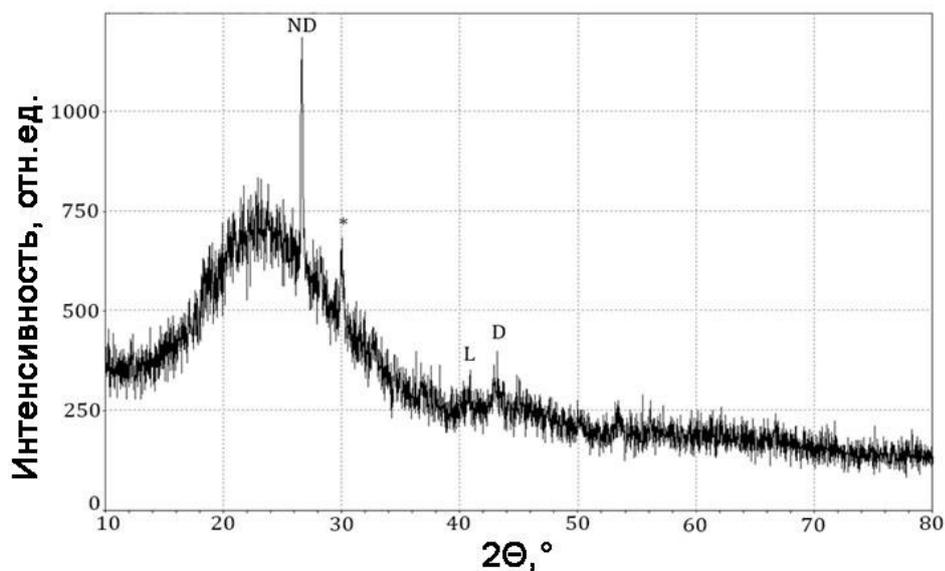


Рисунок 3.11 – Рентгеновская дифрактограмма ИСУП, синтезированной на алюминии

Дифракционная картина ИСУП, синтезированной на цинке, также содержит диффузный фон, аналогичный дифракционной картине ИСУП, синтезированной на алюминии и магнии; кроме того, на ней содержатся широкий пик от 16 до 25° , соответствующий кристаллографической плоскости (002) графита [70], и пики различных аллотропных модификаций sp^3 гибридизированного углерода (Рисунок 3.12) [71].

Рентгенограмма демонстрирует наличие трех пиков орторомбического алмаза, рассчитанных теоретически Дж. Файосом [68] при 36.8° , 77° и 89° . Эта возможная трехмерная углеродная структура является предсказанным промежуточным звеном при фазовом переходе графита в алмаз с параметрами ячеек $4.127 \times 4.37 \times 4.819 \text{ \AA}$ и углами $90 \times 90 \times 90^\circ$. Пленки орторомбического алмаза с рассчитанными параметрами решетки, обладающие высокими трибологическими свойствами, были экспериментально получены в КНР в 2019 г. [72].

Двумя другими фазами sp^3 гибридизированного углерода являются расчетный гексагональный алмаз 4Н с пиком при 43.06° , который является промежуточной фазой между графитом и алмазом, и небольшой пик при 41.2° , соответствующий плоскости (100)

лонсдейлита [68]. Помимо этого, на рентгенограмме присутствует пик на 34.50° , характерный для грани (110) карбина – углерода в sp гибридизации [70].

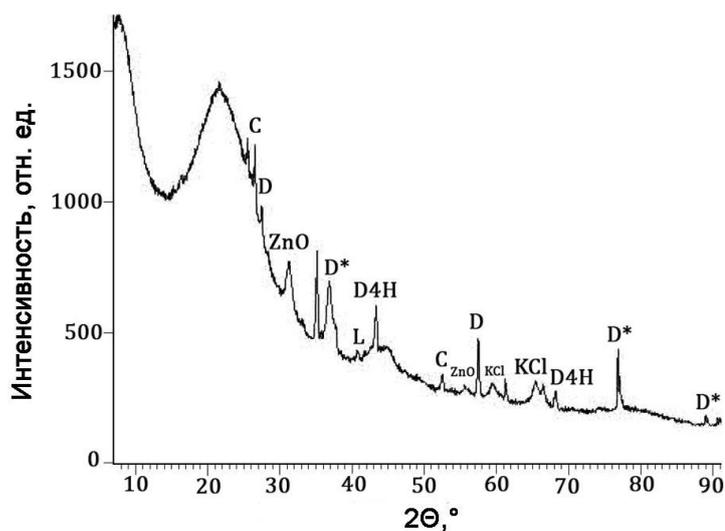


Рисунок 3.12 – Рентгеновская дифрактограмма ИСУП, синтезированная на цинке

Можно заключить, что продуктом взаимодействия глюкозы на поверхности расплавленного цинка в солевой среде является смесь углерода в различных sp , sp^2 и sp^3 гибридизациях. Помимо этого, на дифрактограмме (Рисунок 3.12), имеются рефлекссы, отвечающие примесным фазам при 31.7° , 56° , 61.5° и 66° , вызванные загрязнениями продуктом взаимодействия – оксидом цинка ZnO и не до конца отмытого хлорида калия, который входил в состав солевой смеси.

3.5 Исследование состава иерархически структурированной углеродной пленки методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (Раман – спектроскопии)

Одним из наиболее информативных методов анализа углеродных материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) или Раман – спектроскопия. Чистоту фаз и кристалличность углерода определяют посредством КР (Раман) – спектроскопии из-за чувствительности метода ко всему ряду различных структурных состояний углерода (алмаз, графит, графен, фуллерен, и др.). Определенные частоты на КР спектрах наблюдаются для каждой аллотропной модификации углерода, позволяя различать sp , sp^2 и sp^3 гибридизированные состояния [73].

Наибольший вклад в изучение СКР спектров углерода в различных аллотропных модификациях внесли сэр Ч.В.Раман, который впервые определил характеристическую

линию кубического алмаза в 1332 см^{-1} , и А.Феррари [73], который в конце 1990 годов расшифровал и атрибутировал пики графена, графита, а также промежуточных состояний между sp^2 и sp^3 гибрилизированными формами углерода.

Известно [74, 85], что главными характеристическими линиями спектра комбинационного рассеяния графена являются G линия (1580 см^{-1}), обусловленная колебаниями sp^2 связанных пар C – C, в то время как D (алмазная) линия при 1340 см^{-1} отвечает колебаниям дефектных sp^3 атомов углерода, включая края пленки, примеси и гетероатомы, поэтому именно линия D является мерилем дефектности графеновой пленки. 2D линия (2680 см^{-1}) является обертоном колебательной полосы при 1340 см^{-1} (имеет удвоенное значение колебательной частоты по отношению к D линии) [76].

Линии 1100 и 2040 см^{-1} соответствуют наличию в исследуемых пленках цепочек с sp связями углерода [77]. Как показано в работах [78, 79], наличие схожих линий в КР спектрах может объясняться образованием карбиноподобной структуры с двойными кумуленовыми связями.

Таким образом, измеренные КР спектры позволяют судить о том, атомы углерода в каких аллотропных модификациях имеются в углеродных наноматериалах, в том числе в ИСУП.

При помощи встроенного микроскопа Leica по разнице в изображении сторон определяли, с гладкой или развитой стороны ИСУП снимали спектры. При измерении Раман – спектров ИСУП, синтезированных на алюминии, магнии и цинке, были четко зафиксированы различия в состояниях гладкой и развитой поверхностей пленок.

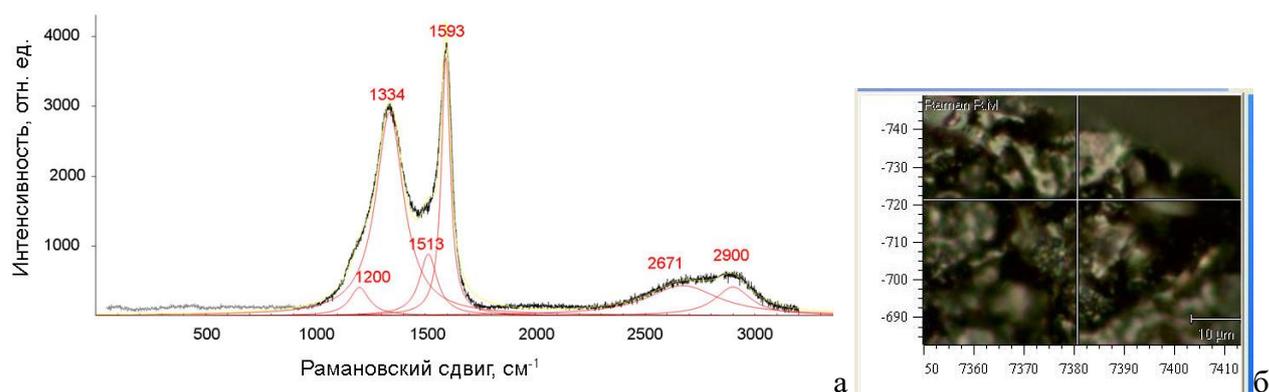


Рисунок 3.13 – КР спектр гладкой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на цинке (а), фотография с экрана прибора (б)

На рисунках 3.13 и 3.14 приведены типичные спектры гладкой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на цинке (Рисунок 3.13) и алюминии (Рисунок 3.14), на рисунке 3.15 – спектр многослойного графена, опубликованный в литературе [80], а на рисунках 3.16 и 3.17 типичные Раман – спектры развитой стороны

углеродной пленки в зависимости от металла, на поверхности которого осуществляли синтез, цинка или алюминия.

Таблица 3.2 – Спектральные параметры колебательных полос, зафиксированных в КР спектре гладкой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на цинке

	α -карбин	D	β -карбин	G	2D	D+D'
FWHM, см^{-1}	105.6	153	98	47	397	197
Волновое число, см^{-1}	1200	1334	1513	1593	2671	2900
Интенсивность, отн. ед.	402	2908	877	3692	429	407

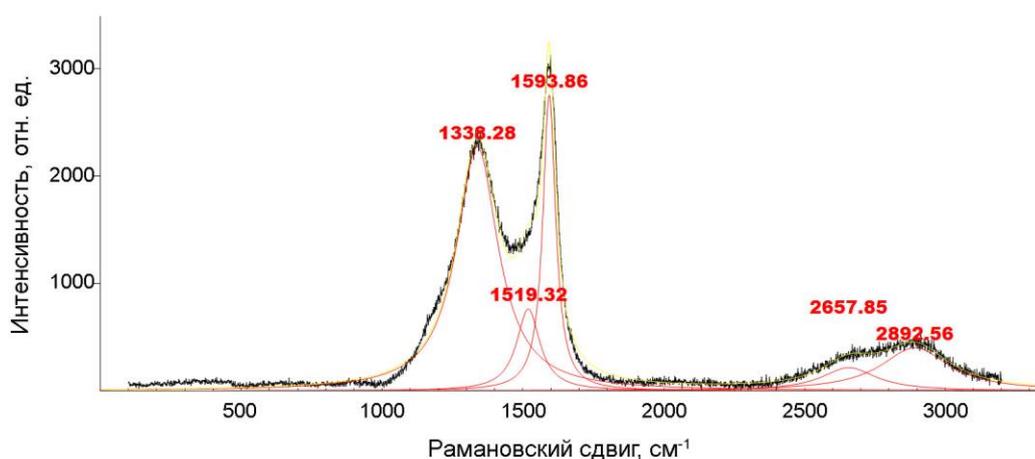


Рисунок 3.14 – КР спектр гладкой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на алюминии

Как и ожидалось из аналогичности структуры развитой и гладкой сторон, доказанной методом СЭМ, КР спектры гладкой стороны пленки и структурированной стороны пленок сильно различаются между собой, однако, аналогичны у синтезированных на разных металлах.

Таблица 3.3 – Спектральные параметры колебательных полос, зафиксированных в КР спектре гладкой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на алюминии

	D	β -карбин	G	2D	D+D'
FWHM, см^{-1}	180	100	55	237	294
Волновое число, см^{-1}	1338	1519	1594	2658	2892
Интенсивность, отн. ед.	2274	763	2754	216	401

КР спектры ИСУП, синтезированных на магнии, полностью аналогичны КР спектрам, синтезированным на алюминии, поэтому не приводятся в рассмотрении в этом разделе.

Гладкой стороне пленки, синтезированной на цинке, с частично вдавленными квадратными углублениями соответствует спектр, аналогичный спектру многослойного графена: на них имеются достаточно широкая колебательная полоса D (алмаз) на $1332 - 1334 \text{ см}^{-1}$, узкая полоса G (графит) на $1593 - 1601 \text{ см}^{-1}$, и полосы 2D на 2670 см^{-1} и D+D' на 2900 см^{-1} слиты в одну очень широкую полосу (Рисунок 3.13). Очевидно, что положение полосы D сильно сдвинуто в область малых волновых чисел относительно графитовой полосы (1355 см^{-1}), оно соответствует положению полосы кубического алмаза, имеющей малое уширение и достаточно большую интенсивность.

При разложении на лоренцианы измеренного спектра определяются еще две колебательные полосы – на 1200 и 1513 см^{-1} . Полоса 1202 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$ sp гибридного углерода или α -карбина [81], а полоса 1513 см^{-1} близка к высокочастотной полосе β -карбина 1521 см^{-1} [82].

Представленный на рисунке 3.14 КР спектр гладкой стороны ИСУП, синтезированной на алюминии, аналогичен спектру гладкой стороны пленки, синтезированной на цинке и характеризуется наличием узких полос высокой интенсивности D на 1338 см^{-1} , G на 1594 см^{-1} , при этом интенсивность полосы D существенно меньше интенсивности полосы G, что может быть следствием уменьшения содержания sp³ гибридного углерода в пленке. Помимо этих основных колебательных полос определяется довольно широкая полоса на 1519 см^{-1} , соответствующая высокочастотной полосе β -карбина, а также широкие размытые полосы 2D на 2658 см^{-1} и зарегистрированные вблизи 2D полосы линии D+D'' и/или D+D', индуцированные процессом двойного фононного резонанса, невозможного при однослойном графене, которые указывают на формирование многослойного графена, на 2892 см^{-1} [74]. Основным отличием этих спектров является наличие невыраженного плеча на 1200 см^{-1} , который не был учтен в разложении спектра из-за его небольшой интенсивности. Однако, можно утверждать, что полоса, отвечающая за sp гибридный углерод, также присутствует в спектре ИСУП, синтезированного на алюминии.

Отметим, что аналогичный спектр зафиксирован для графеновой пленки, полученной в результате травления алмазной пленки водородной плазмой [83]. Спектр гладкой стороны ИСУП, синтезированной на цинке и алюминии, (Рисунки 3.13 и 3.14) похож на опубликованный в литературе спектр многослойного графена, который характеризуется уширением и сдвигом пика D, уменьшением отношения интенсивностей I_D/I_G , а также слиянием пиков 2D и D+G в один широкий пик [80].

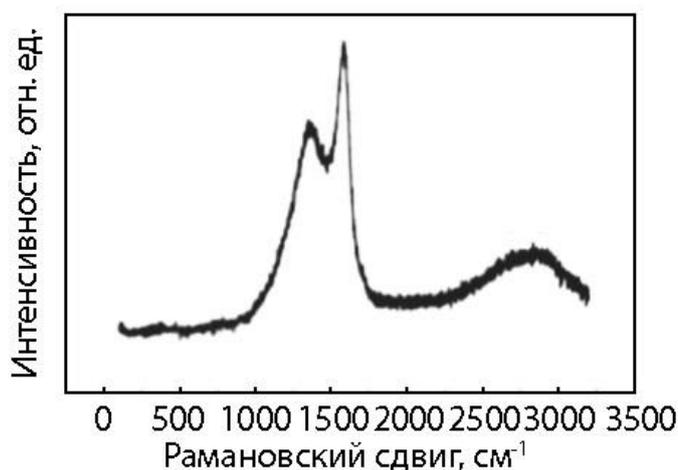
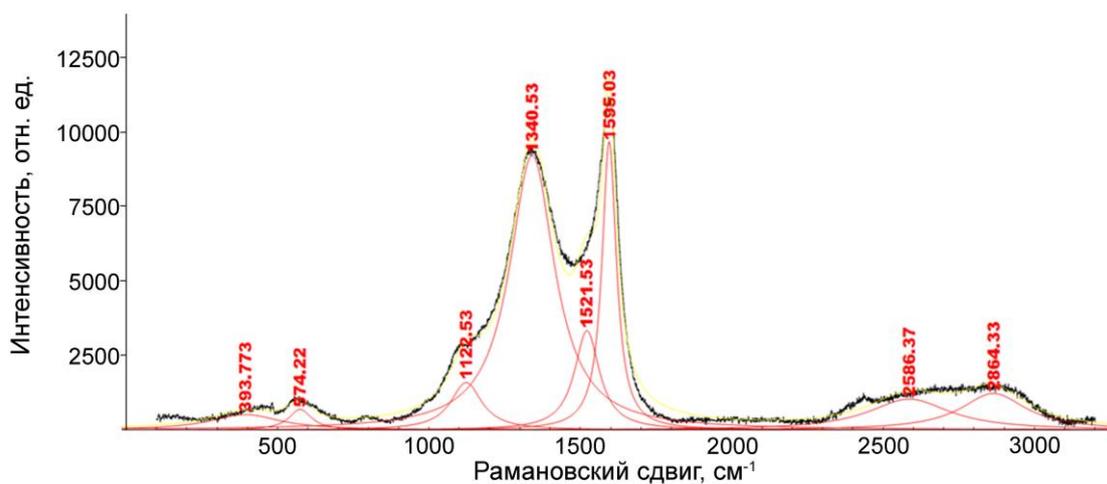
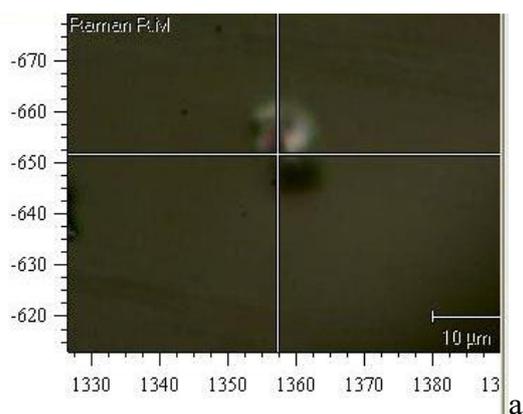


Рисунок 3.15 – Раман – спектр многослойного графена [80]

Характерные полосы, идентифицированные на полученных спектрах, позволяют отнести изучаемую структуру гладкой стороны ИСУП к аллотропным модификациям углерода, находящегося в sp , sp^2 и sp^3 гибридных состояниях. Спектральные параметры колебательных полос, зафиксированных в Раман – спектре первого и второго порядка представлены в таблицах 3.2 и 3.3.

Интенсивность полосы G явно преобладает над интенсивностью полосы D, что может свидетельствовать о преобладании углерода в sp^2 гибридизации в гладкой стороне углеродной пленки ИСУП, синтезированной на цинке, алюминии и магнии. В то же время интенсивность пиков, отвечающих за sp гибридный углерод, невысока, вероятно, вследствие невысоких содержаний карбина в гладкой стороне всех полученных и исследованных иерархически структурированных углеродных пленок.

С обратной, развитой стороны пленки наблюдается резкое изменение, а именно, усложнение спектра (Рисунки 3.16 и 3.17). Спектры разных частей развитой стороны пленки также существенно различаются между собой. Помимо имеющихся на всех частях пленки, синтезированной на цинке полос первого порядка D (алмазных) на $1336 - 1340 \text{ см}^{-1}$ и G (графеновых) на $1593 - 1600 \text{ см}^{-1}$ на развитой стороне наблюдается усложнение спектра наличием полосы на $1100 - 1140 \text{ см}^{-1}$ в видимой области Рамановских спектров (Рисунок 3.17), которые первоначально были атрибутированы А.Феррари как свидетельство наличия алмазных кластеров диаметром около 5 нм [82]. Интенсивность пика на $1100 - 1140 \text{ см}^{-1}$ может меняться в зависимости от локального места измерения.



б

Рисунок 3.16 – Фотография с экрана прибора (а) и КР спектр (б), измеренный на развитой стороне ИСУП, синтезированной на цинке

Таблица 3.4 – Спектральные параметры колебательных полос, зафиксированных в КР спектре развитой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на цинке

	β - карбин	D	β - карбин	G	D''	2D	D+D'
FWHM, cm^{-1}	125	181	100	54	90	328	264
Волновое число, cm^{-1}	1122	1340	1521	1595	2450	2586	2864
Интенсивность, отн. ед.	1595	9218	3334	9688	700	1036	1224

Однако зарегистрированные нами в спектре углерода полоса на 1140 cm^{-1} и широкая полоса на 1521 cm^{-1} близки к низкочастотной и высокочастотной полосам β -карбина, как это было показано в опубликованных экспериментальных данных, которые были получены для гибридных структур фуллерен – карбин [84].

В высокочастотной области спектра появляется не вошедшая в разложение полоса D'' на 2450 cm^{-1} , которая является полосой второго порядка кубического алмаза [76]. Таким

образом, в спектре развитой стороны ИСУП имеются полосы кубического алмаза первого порядка на $1336 - 1340 \text{ см}^{-1}$ и второго порядка на 2450 см^{-1} , а также β -карбина и sp^2 гибридизированного углерода.

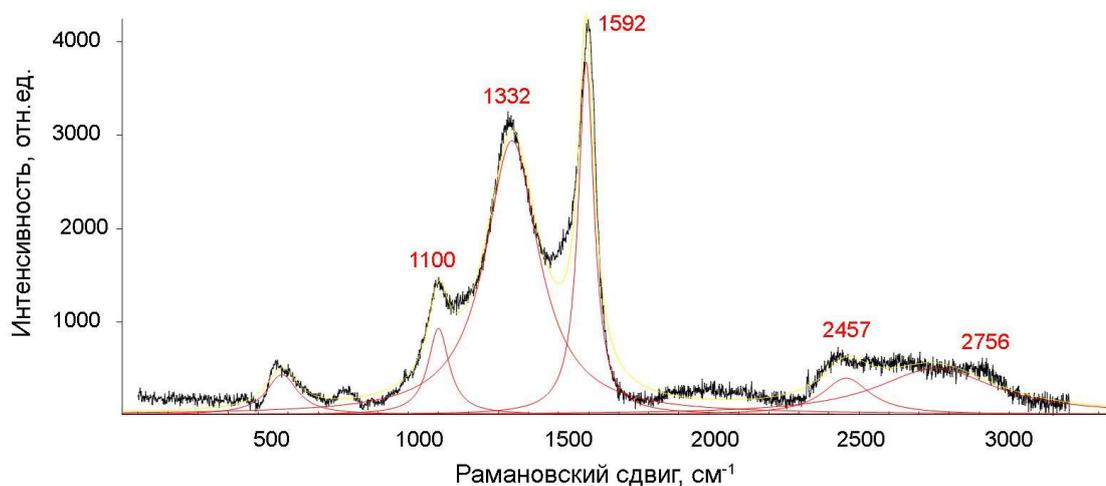


Рисунок 3.17 – Спектры комбинационного рассеяния света развитой стороны пленки, образованной на алюминии

В основном, все полосы, которые зарегистрированы на типичном спектре развитой стороны ИСУП, синтезированной на алюминии (Рисунок 3.17), совпадают с полосами, которые были получены на спектре ИСУП, синтезированном на цинке. Помимо полос D на $1332 - 1338 \text{ см}^{-1}$ и G на $1590 - 1600 \text{ см}^{-1}$, небольшое плечо на $1100 - 1200 \text{ см}^{-1}$, соответствующее β -карбину превращается в хорошо выраженный пик, а в дальней области фиксируется полоса D'' кубического алмаза второго порядка на 2457 см^{-1} . Следует отметить, что как и в случае ИСУП, синтезированной на цинке, определенное при разложении на лоренцианы положение пика 2D сильно смещено от характеристических значений и обладает высоким значением полуширины, что может быть вызвано суперпозицией множества пиков в этой области или уменьшением размеров кристаллитов.

Таблица 3.5 – Спектральные параметры колебательных полос, зафиксированных в КР спектре развитой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на алюминии

	β -карбин	D	G	D''	2D
FWHM, см^{-1}	85	215	64	154	542
Волновое число, см^{-1}	1100	1332	1592	2457	2756
Интенсивность, отн. ед.	1103	3507	4513	456	592

При этом, измеренные КР спектры в различных частях пленки могут сильно отличаться, как это становится очевидно при сравнении спектров, представленных на рисунках 3.17 и 3.18. полученных в углублении пленки и на вершине «ступеньки».

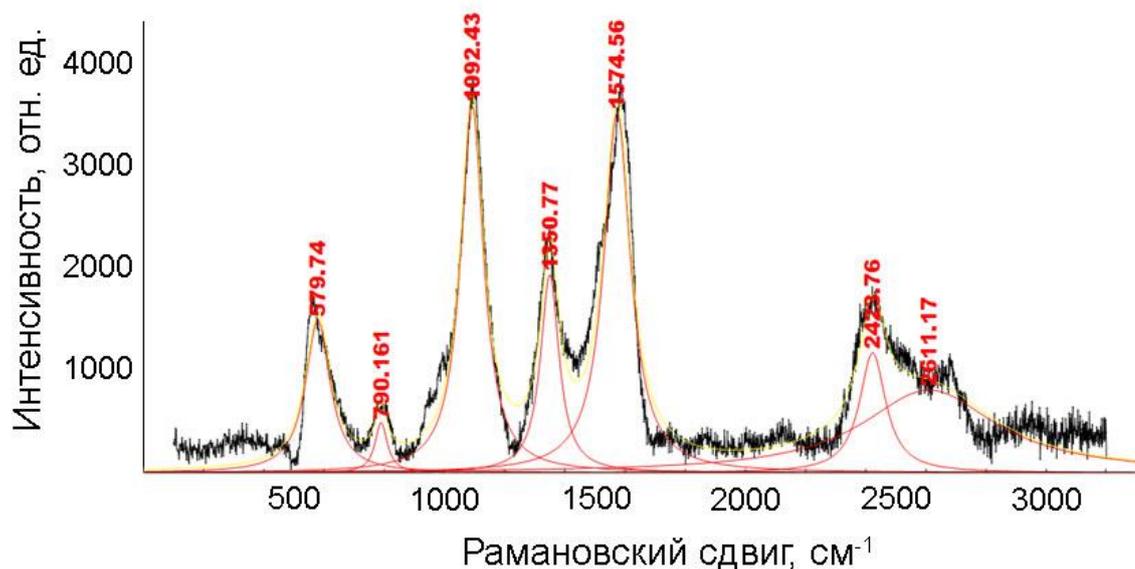


Рисунок 3.18 – Спектр комбинационного рассеяния света на вершине «ступеньки» развитой стороны пленки, образованной на алюминии

Таблица 3.6 – Спектральные параметры колебательных полос, зафиксированных в Раман – спектре «ступеньки» развитой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на алюминии

	β – карбин	D	G	D''	2D
FWHM, см^{-1}	93	75	108	105	542
Волновое число, см^{-1}	1092	1350	1574	2428	2611
Интенсивность, отн. ед.	3602	1543	3533	1176	812

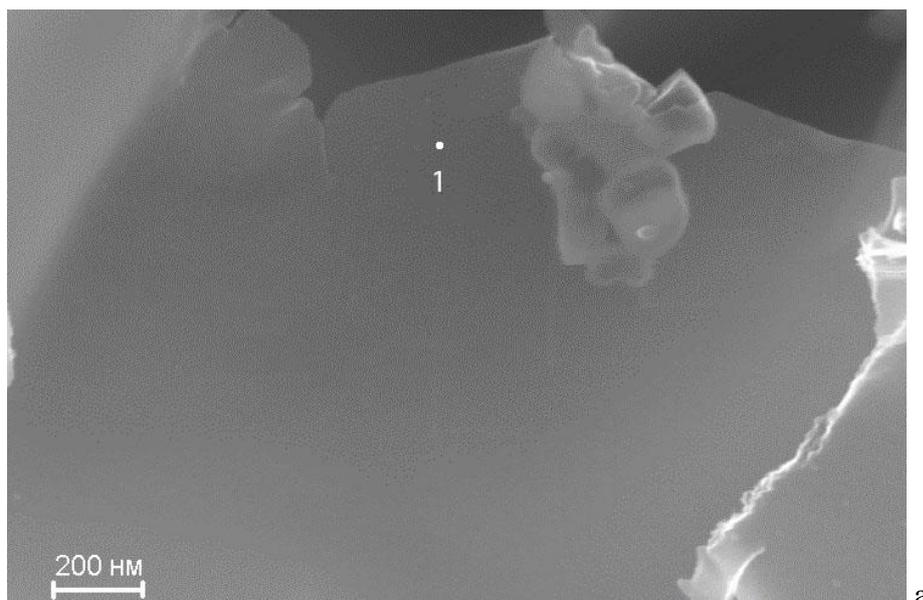
Все основные полосы разных частей развитой стороны пленки совпадают достаточно хорошо. Наибольший сдвиг полос спектра ступеньки развитой стороны иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на алюминии, наблюдается в положении полосы D, которая сдвигается в область больших волновых чисел на 18 см^{-1} . Также отмечен сдвиг в область малых волновых чисел на 18 см^{-1} и полосы G – до 1574 см^{-1} , при этом положения обеих полос становятся гораздо более близкими к характеристическим полосам графита и графена [73]. Основные изменения в спектре связаны с сильным изменением интенсивностей линий по сравнению со спектром, который измерен в углублении пленки. Так интенсивность полосы на 1092 см^{-1} , которая определяется

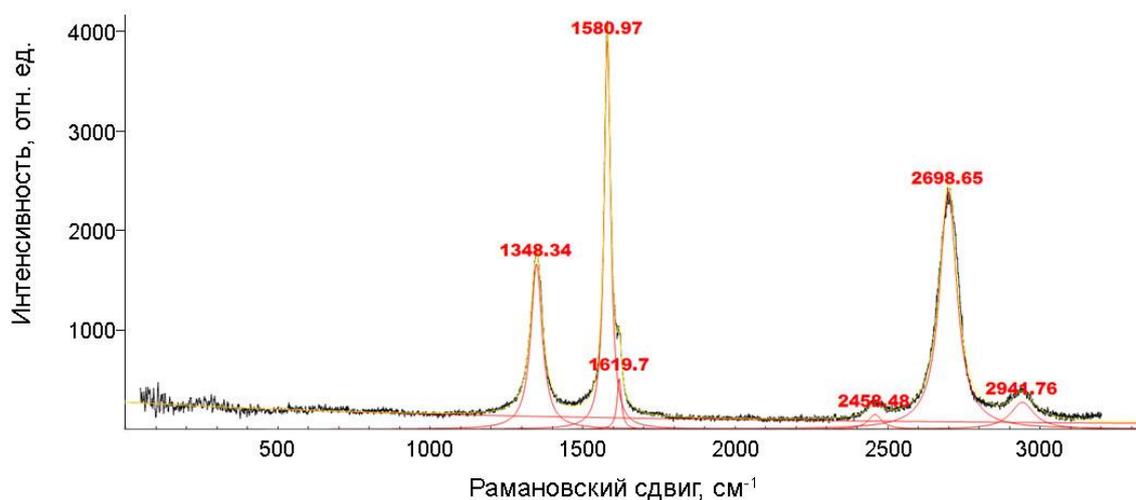
образованием sp гибридного углерода (карбина) становится выше интенсивности графитовой полосы G, при этом также существенно увеличивается интенсивность полосы второго порядка кубического алмаза D'' на 2428 см^{-1} , что может быть вызвано увеличением содержания углерода в sp и sp^3 гибридных состояниях по сравнению с углублением развитой стороны пленки.

Поскольку на каждом образце было снято более десяти Раман - спектров как развитой, так и гладкой стороны, можно сказать, что в основном для развитой стороны более представительными являются спектры 3.16 и 3.17. в то время как количество мест на развитой стороне пленки со спектром, представленном на рисунке 3.18, невелико.

На рисунке 3.19а представлены изображение во вторичном электронном излучении прозрачного края ИСУП и спектр комбинационного рассеяния, измеренного в точке 1 прозрачного тонкого края ИСУП, синтезированного на алюминии (Рисунок 3.19б). Характерные полосы, идентифицированные на полученных спектрах, позволяют отнести изучаемую структуру к аллотропной модификации углерода, находящегося в sp^2 гибридном состоянии, а именно к графену. Численные характеристики хорошо выраженных и симметричных линий рассеяния первого и второго порядка представлены в таблице 3.7.

Полоса G, связанная с дважды вырожденной фононной модой симметрии E_{2g} и относящийся к тангенциальным плоскостным C – C колебаниям, имеет более чем в два раза большую интенсивность, чем D полоса. Такое поведение полос характерно для графена, имеющего двумерную геометрию, а не к объемному графиту [85].





б

Рисунок 3.19 – Изображение во вторичных электронах тонкого края ИСУП (а) и КР спектр (б) прозрачного тонкого края ИСУП, синтезированного на алюминии, измеренный в точке 1 на фото 3.19а

Таблица 3.7 – Спектральные параметры колебательных полос, зафиксированных в Раман – спектре прозрачного тонкого края ИСУП, синтезированного на алюминии

	D	G	D'	D+D''	2D	D+D'
FWHM, cm^{-1}	45	25	17	55	69	94
Волновое число, cm^{-1}	1348	1581	1619	2458	2699	2945
Интенсивность, отн. ед.	1662	3910	511	148	2392	271

Появление полосы первого порядка D обусловлено наличием беспорядка в sp^2 гибридных углеродных структурах, таких как разупорядоченности и дефекты, например, в виде разрывов в шестигранной двумерной углеродной сетке. Полоса 2D, являясь обертоном полосы первого порядка D, также отвечает за двухфононное рассеяние, соответствующее решеточным колебаниям C – C симметрии E_{2g} . Данная полоса второго порядка определяет зависимости всех возмущений в фононной и электронной структурах графена [86]. Само её наличие на спектрах комбинационного рассеяния указывает на идентификацию графеноподобных материалов, а интенсивность ее тем выше, чем меньше слоев в образованной углеродной фазе. Так, представленный здесь и далее спектры нельзя отнести к однослойному графену, т.к. зарегистрированные вблизи 2D пика линии D+D'' и D+D', индуцированные процессом двойного фононного резонанса, невозможного при однослойном графене, указывают на формирование графена толщиной несколько слоев. Анализ соотношения интенсивностей углеродных пиков позволяет определить структурные особенности графена [87]. Из соотношения интенсивностей пиков 2D и G I_{2D}/I_G , равному

0.61, следует, что образовался двуслойный графен. О низкой дефектности графена, обнаруженного на прозрачной части края ИСУП, образованной на алюминии, свидетельствует тот факт, что соотношение интенсивностей пиков D, характеризующего дефектность углеродной пленки, и G I_D/I_G равно 0.42, что много меньше единицы, а также наличие небольшого плеча с невысокой интенсивностью D' на 1600 см^{-1} , которое соответствует появлению пяти – семичленных колец в структуре графена.

Отношение интенсивностей I_D/I_G при исследовании двумерных углеродных структур в КР спектре является показателем размера кристаллической фазы. Для оценки размера кристаллита графена применяется уравнение (3.4) [87] с использованием интенсивностей полос D и G в их максимумах:

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (3.4)$$

где L_a -размер кристаллита, нм, I_D и I_G интенсивности полос в максимуме; $C(\lambda)$ константа, зависящая от длины волны. Для данной длины волны лазерного излучения (514 нм) $C(\lambda)=4.4$ нм.

Подставляя получение значения отношений интенсивностей в формулу (3.4), получаем:

$$L_a=4.4 * 10^{-9}\text{м} (0.83)^{-1} = 5.0\text{ нм}. \quad (3.5)$$

Эта оценка указывает на то, что размер кристаллитов графена в гладкой стороне ИСУП равен 5 нм.

По мере большей выраженности ступенчатой структуры соотношение полос sp и sp^3 гибридизированного углерода в спектре увеличивается, в то время как графеновые полосы уменьшаются. Однако несмотря на значительное понижение интенсивностей линий D и G, соотношение полос I_D/I_G лишь несколько уменьшается по сравнению с гладкой стороной. Вычисленный по формуле (3.4) размер кристаллитов на развитой стороне равен 5.3 нм, что означает, что размер кристаллитов графена в развитой и гладкой сторонах чуть более 5 нм.

Используя «молекулярный подход», на основании различных физических методов можно предположить, что синтезированные нами иерархически структурированные пленки углерода могут иметь молекулярноподобную структуру, содержащую фрагменты карбиноподобного цепочечного углерода, многослойного графена и sp^3 гибридизированного углерода с напряженными связями (алмаз, лонсдейлит), т.е. состоять из углерода в $sp/sp^2/sp^3$ гибридизированном состоянии, при этом прозрачные края пленки состоят из двуслойного графена, который, вероятно, является строительным материалом для образования ИСУП на

поверхностях жидких металлических капель в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов.

3.6 Исследование состава и структуры иерархически структурированной углеродной пленки, синтезированной на цинке, магнии и алюминии, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с измерениями спектров высокого разрешения C1s, O1s и обзорных спектров с оценкой относительного вклада химических элементов и примесей, а также рентгеновской Оже - электронной спектроскопии, позволяющей оценить вклад углеродных состояний sp , sp^2 и sp^3 . Получаемая информация из РФЭС и рентгеновской Оже-спектроскопии позволяет определить следующие параметры: элементный состав плёнки; относительные концентрации элементов, вплоть до относительных величин $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$; химическое состояние элементов, а также форму линий; соотношение состояний sp^2 / sp^3 , т.е. графитоподобное/алмазоподобное.

Проведенный EDS анализ гладкой и развитой сторон ИСУП показал, что обе стороны пленки, синтезированные на алюминии, магнии и цинке, состоят из чистого 100% углерода.

Для каждого образца углерода снималось до десяти обзорных спектров, показывающих общее содержание элементов в ИСУП, и спектров высокого разрешения C1s, O 1s. В работе приведены наиболее представительные спектры, измеренные на образцах ИСУП. Анализ спектров, полученных с поверхности ИСУП на спектрометре K-Alpha РФЭС-SysПЭМ, производился, главным образом, основываясь на базе данных РФЭС Simplified.

На обзорных фотоэлектронных спектрах ИСУП, синтезированной на магнии (Рисунок 3.20) и цинке (Рисунок 3.21), имеются пики только C1s, O1s и Cl 2p, Na 1s, а также небольшие пики магния Mg1s (Рисунок 3.20) и Zn 2p (Рисунок 3.21), которые остаются в следовых количествах в развитой стороне пленки после синтеза и отмывания. Количественные характеристики обзорных спектров ИСУП, синтезированных на магнии и цинке, сведены в таблицы 3.8 и 3.9.

На аналогичном обзорном фотоэлектронном спектре ИСУП, синтезированной на алюминии (Рисунок 3.22, Таблица 3.10), содержатся пики C1s, O1s, Al2p, Cl 2p, Na 1s и Cs3d5, примесные количества цезия, натрия и хлора обусловлены недостаточной промывкой ИСУП после синтеза.

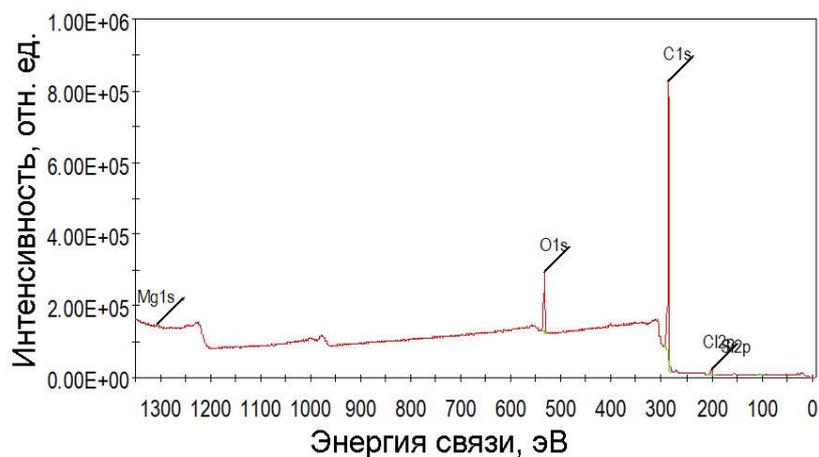


Рисунок 3.20 – Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр ИСУП, синтезированной на магнии

Таблица 3.8 – Элементный состав и полуколичественная оценка спектра РФЭС ИСУП, синтезированной на магнии

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ
Cl2p	199.3	2.34	0.9
C1s	285.6	2.14	88.9
O1s	533.6	2.82	9.3
Mg1s	1304.6	2.27	0.3

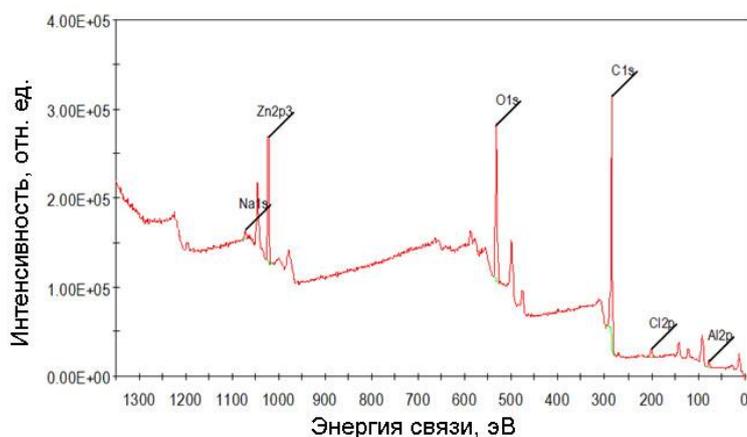


Рисунок 3.21 – Обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП, синтезированной на цинке

Таблица 3.9 – Элементный состав и полуколичественная оценка спектра РФЭС ИСУП, синтезированной на цинке

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Cl2p	200.00	9631.73	3.76	0.97
C1s	284.91	258235.66	2.90	73.95
O1s	532.41	171687.29	3.77	20.77
Zn2p3	1022.52	137089.45	3.52	3.67
Na1s	1071.82	9798.29	4.10	0.63

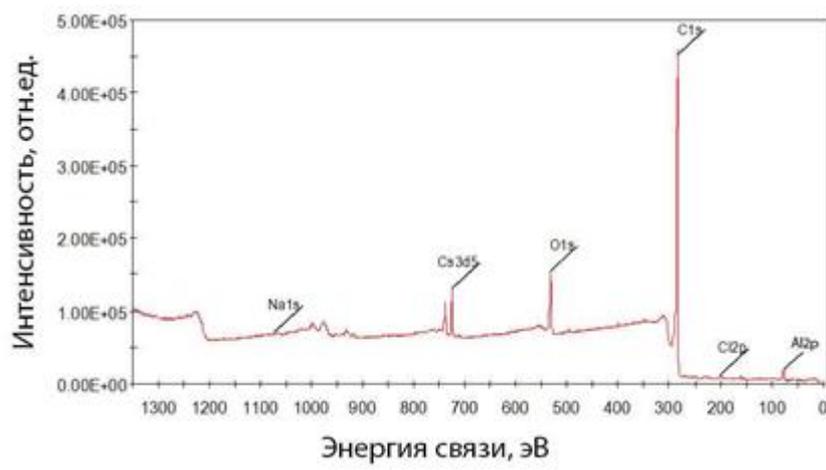


Рисунок 3.22 – Обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП, синтезированной на алюминии

Таблица 3.10 – Элементный состав и полуколичественная оценка спектра РФЭС ИСУП, синтезированной на алюминии

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	Атомные %
Al2p	74.6	6793.78	1.29
Cl2p	199.14	5227.81	0.46
C1s	284.70	423155.35	87.07
O1s	532.77	83521.04	9.53
Cs3d5	725.08	65923.72	0.6
Na1s	1072.00	4812.75	0.17

По данным, полученным разложением на лоренцианы спектров высокого разрешения (Рисунок 3.23), ИСУП, синтезированная на магнии, состоит из углерода и связанного либо адсорбированного на его поверхности кислорода. Иерархически структурированные пленки состоят из углерода в sp (11.7%), sp^2 (38.9%) и sp^3 (20.7%) гибридных состояниях (Таблица 3.11). Это значит, что количество углерода в sp^2 гибридном состоянии практически в два раза превышает количество углерода в sp^3 гибридном состоянии и в четыре раза больше, чем количество углерода в sp гибридном состоянии. Из этого можно заключить, что sp^2 гибридное π -связанное состояние преимущественно реализуется в процессе синтеза ИСУП. Также в спектре содержатся пики углерода на 286.4, 287.0 и 289.1 эВ, указывающие на существование связей C–O, C=O, O–C=O. Доля связанного с кислородом углерода невелика и не превышает 17%. Вид фотоэлектронных спектров аналогичен спектрам углеродного криогеля, также синтезированного из глюкозы [88], однако их структура и морфология сильно различаются.

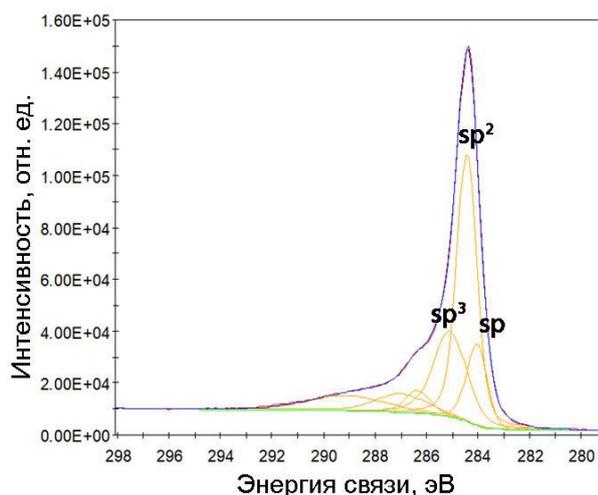


Рисунок 3.23 – Спектр высокого разрешения C1s ИСУП, синтезированной на магнии

В спектре высокого разрешения углерода C1s ИСУП, синтезированной на цинке (Рисунок 3.24), при деконволюции основным пиком является доминирующий острый и узкий пик C=C на 284.22 эВ, соответствующий углероду в sp^2 гибридизации. Это указывает на то, что 32.7% атомов углерода находится в шестизвенных ячейках графена (Таблица 3.12). Другой углеродный пик на 285.01 эВ соответствует алмазоподобному углероду C-C в sp^3 гибридизации в количестве 12.32 ат.%. Пик на 283.67 эВ показывает, что 9.59 % углерода находится в карбиновой модификации, т.е. sp гибридизации. В спектре высокого разрешения C1s также содержатся пики углерода на 286.4, 287.0 и 289.1 эВ, указывающие на существование связей C-O, C=O, O-C=O. Доля связанного с кислородом углерода невелика и не превышает 19%. Кислород с энергией связи 530.2 эВ соответствует кислороду, связанному в оксид цинка.

Таблица 3.11 – Элементный состав и количественная оценка спектра РФЭС ИСУП, синтезированной на магнии

Наименование	Положение пика, эВ	FWHM эВ	Атомные %
C1s sp	284.0	0.95	11.7
C1s sp^2	284.4	0.91	38.9
C1s sp^3	285.1	1.53	20.7
C1s C=O	286.4	1.15	4.2
C1s C-O	287.0	2.38	6.9
C1s C-OOH	289.1	3.51	8.3
O1s	531.1	1.62	0.8
O1s	532.2	1.62	3.9
O1s	533.1	1.62	4.3
O1s	534.5	1.62	0.3

Таким образом, ИСУП, синтезированная вышеприведенным методом на цинке, также состоит из смеси sp , sp^2 и sp^3 гибридных атомов углерода, однако она не является еще одним видом аморфного углерода [89-91], т.к. имеет четко выраженную кристаллическую структуру с одной из сторон.

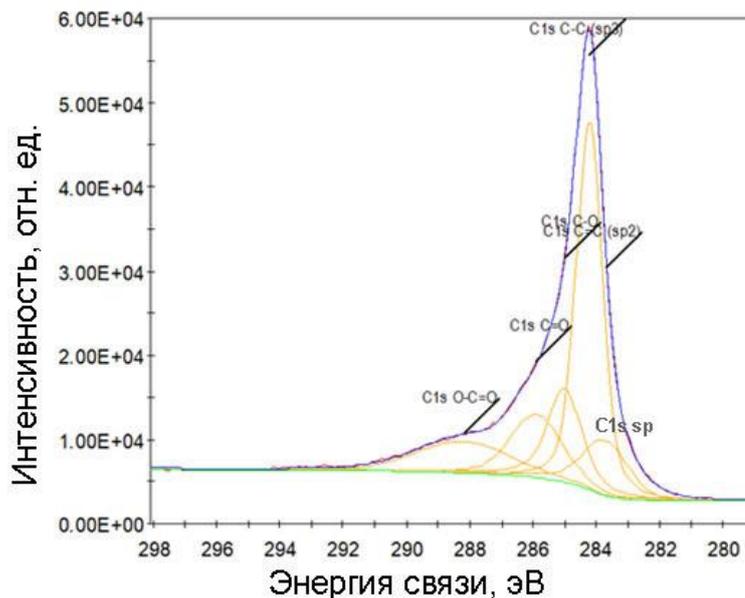


Рисунок 3.24 – Фотоэлектронный спектр высокого разрешения C1s ИСУП, синтезированной на цинке

Таблица 3.12 – Элементный состав и количественная оценка спектра РФЭС высокого разрешения 1s C ИСУП, синтезированной на цинке

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
C1s (sp)	283.67	6572.41	1.69	9.59
C1s (sp^2)	284.22	43824.22	0.98	32.74
C1s (sp^3)	285.01	11096.88	1.29	12.32
C1s C-O	285.90	7496.38	1.94	11.10
C1s C=O	288.21	3776.87	3.50	9.82
O1s оксид Me	530.20	2302.53	1.20	0.87
O1s C=O	531.30	13213.99	1.68	7.01
O1s O-C-O	532.60	20286.14	2.01	12.92
O1s O-C=O	534.06	5395.50	2.12	3.63

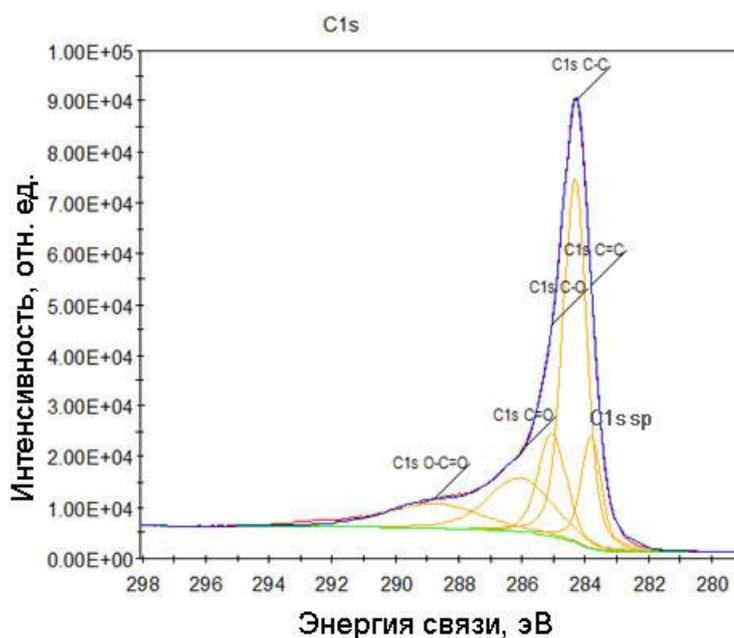


Рисунок 3.25 – Фотоэлектронный спектр высокого разрешения пиков C1s гладкой стороны ИСУП, синтезированной на алюминии

В спектре высокого разрешения углерода C1s (Рисунок 3.25) доминирует острый узкий пик при 284.33 эВ, соответствующий sp^2 гибридным атомам в графене, показывающий, что большинство атомов углерода (более 37%) находятся в узлах шестигранной ячейки, сохраняя структуру графена. Пик на 283.81 эВ соответствует углероду в sp гибридизации, т.е. это углерод в виде карбина. Содержание sp гибридного углерода сопоставимо с содержанием карбинового углерода в ИСУП, синтезированных на магнии и цинке. Еще один пик углерода на 285.05 эВ соответствует sp^3 гибриднему углероду в виде алмаза. Его количество соответствует содержанию алмазного углерода в других ИСУП. Пик на 286.0 эВ соответствует связи C=O (Таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Элементный состав и количественная оценка спектра РФЭС высокого разрешения C1s ИСУП, синтезированной на алюминии

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM, эВ	Атомные %
C1s sp	283.81	22066.03	0.78	10.41
C1s sp^2	284.33	72166.28	0.87	37.71
C1s sp^3	285.05	20303.45	1.05	12.91
C1sC=O	286.06	10620.47	2.41	15.55
C1s O –C=O	288.77	4909.32	3.51	10.42

Поскольку рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия не является точным методом, позволяющим определять соотношение sp^2 и sp^3 гибридного углерода в пленке, использован анализ рентгеновского возбужденного СКЛЛ Оже – пика. Было показано, что самым простым методом, позволяющим определить соотношение sp^2/sp^3 в углеродных материалах, является измерение изменения энергии в самой положительной и отрицательной точках кривой, представляющей первую производную углеродного пика KLL, так называемый D-параметр. Дифференциальная форма спектра C KLL Оже-электронов позволяет измерять D-параметр [92], являющийся индикатором относительного содержания sp^2 и sp^3 гибридного углерода (рисунок 3.26). D-параметр графита составляет 21 эВ, алмаза – 13 эВ, таким образом, измерив D-параметр ИСУП, синтезированных на алюминии, магнии и цинке, можно оценить количество углерода, который находится в пленках в sp^3 и sp^2 гибридных состояниях.

В образуемой на цинке и магнии структурированной углеродной пленке D-параметр равен 17 эВ (Рисунок 3.27), следовательно, до 40% углерода в пленке находится в sp^3 гибридизации. Этот расчет хорошо совпадает с данными разложения фотоэлектронного спектра высокого разрешения C1s. Однако при расчете по данным Оже-спектроскопии не учтено влияние sp гибридного углерода, который находится в пленке в достаточно большом количестве.

D-параметр образуемой нами структурированной углеродной пленки, синтезированной на алюминии, равен 18 эВ (Рисунок 3.28). Следовательно, примерно 35% углерода в пленке находится в sp^3 гибридизации, который был идентифицирован впоследствии при помощи ПЭМ как нанодиазлы диаметром 5 – 20 нм.

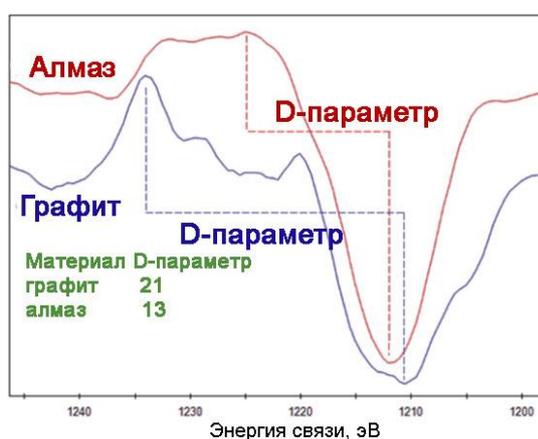


Рисунок 3.26 – Дифференцированный спектр СКЛ 1 Оже-пика [92]

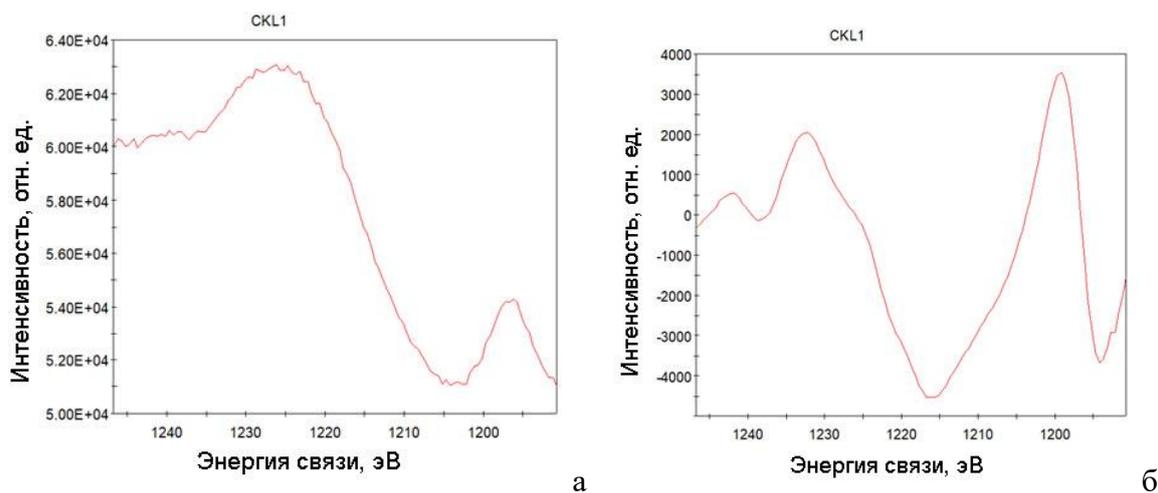


Рисунок 3.27 – Оже-спектр (а) и дифференцированный спектр (б) СКЛ 1 Оже-пика ИСУП, синтезированной на цинке

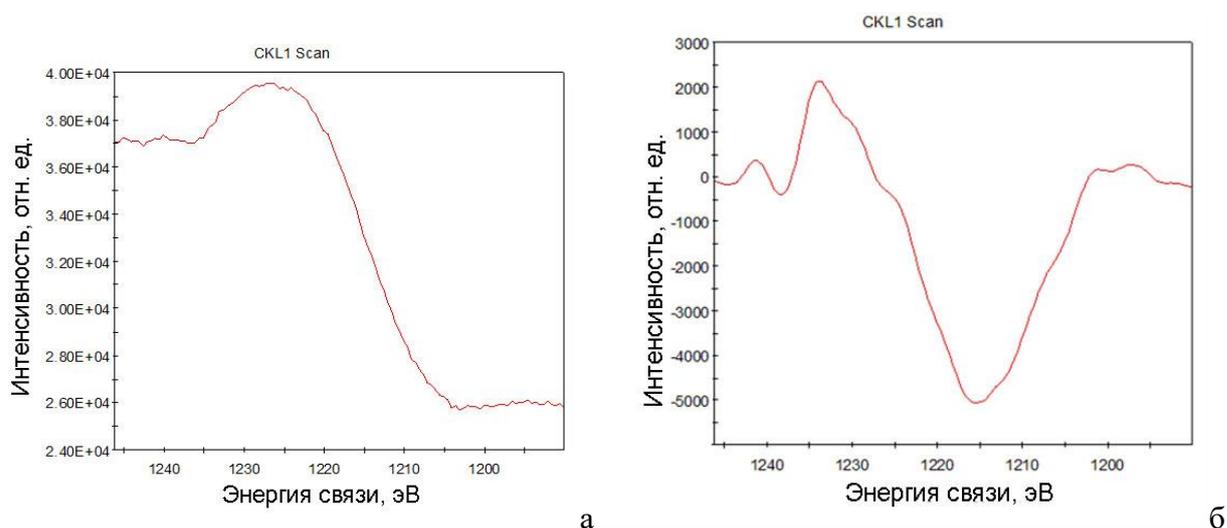


Рисунок 3.28 – Оже -спектр (а) и дифференцированный спектр (б) СКЛ 1 Оже -пика ИСУП, синтезированной на алюминии

3.7 Исследование состава и структуры иерархически структурированной углеродной пленки методом просвечивающей электронной микроскопии

Посредством просвечивающей электронной микроскопии было исследовано строение углеродной пленки ИСУП, синтезированной на цинке, при продвижении от края к центру. Исследование пленок методом ПЭМ было затруднено вследствие того, что толщина ИСУП составляет 1 мкм, как это было показано методом СЭМ. После получения быстрого Фурье преобразования (БФП), наложения масок на БФП и обратного Фурье преобразования картины можно получить отфильтрованную от «шумов» картину.

Очевидно, что край пленки, синтезированной на цинке, тонкий, прозрачный (Рисунок 3.29), при продвижении от края пленки к центральным частям пленка становится толще, уплотняется, в ней становятся заметны включения черного цвета, что является следствием

рассеяния от кристаллических плоскостей. Рассеяние от кристаллических плоскостей вносит дифракционный контраст (рисунок 3.30) и указывает на образование кристаллической фазы.

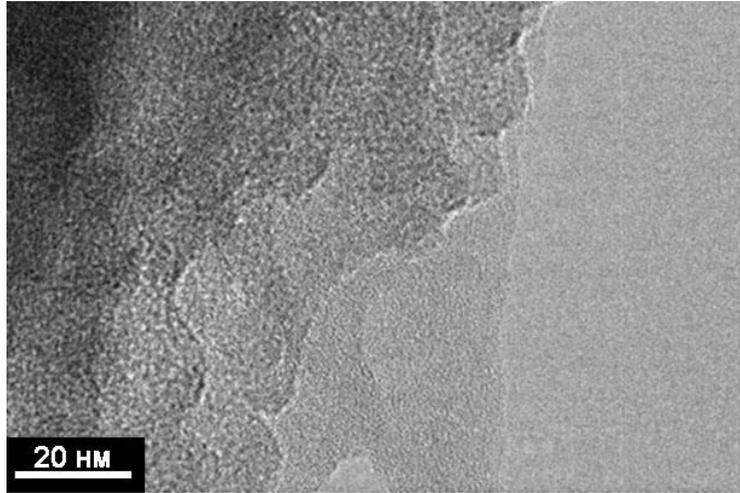


Рисунок 3.29 – ПЭМ изображение ИСУП, синтезированной на цинке

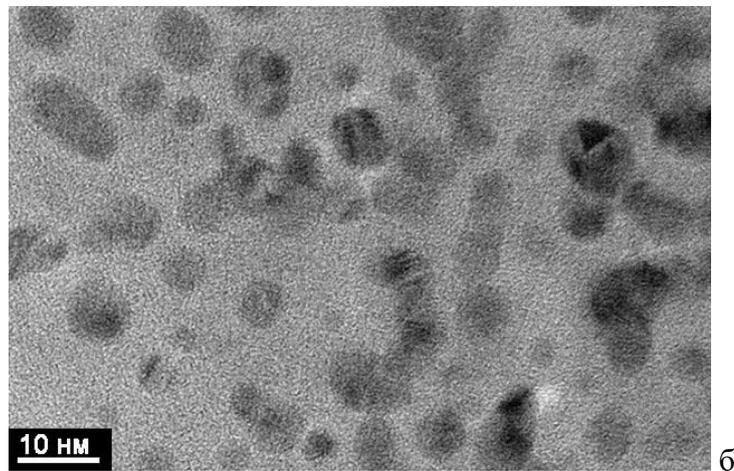
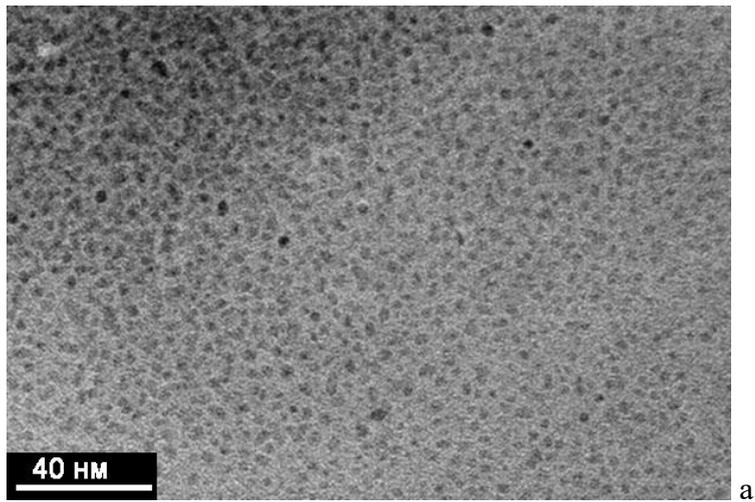


Рисунок 3.30 – ПЭМ Изображения высокого разрешения кристаллических включений в пленке (а, б)

Размер кристаллитов темного цвета в соответствии с ПЭМ изображением высокого разрешения кристаллических включений в ИСУП, синтезированной на цинке, не более 5 – 10 нм (Рисунок 3.30).

Для определения состава образующихся в ИСУП фаз использовали метод SAED (selected area electron diffraction) – электронной дифракции на отдельных участках. SAED нанодиамазного включения (а), дифрактограмма нанодиамазного включения (б) представлены на рисунке 3.31.

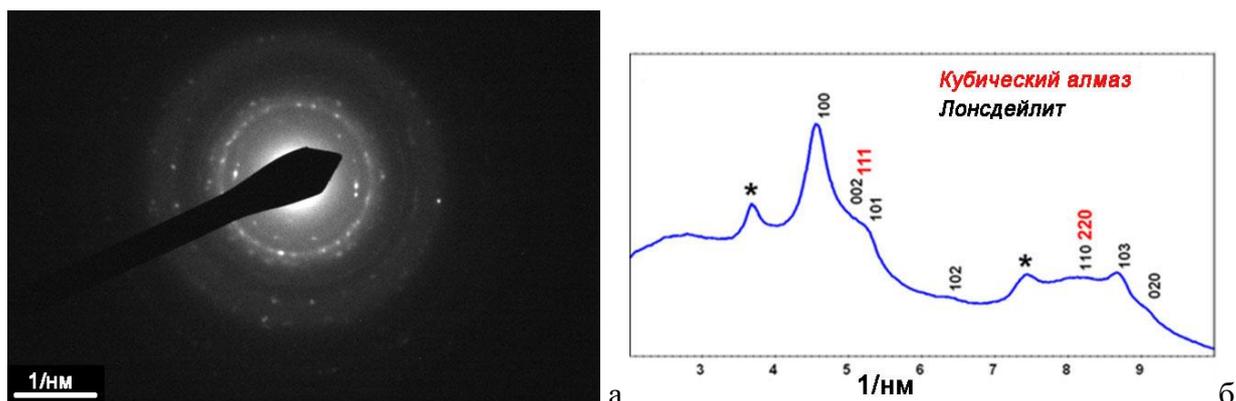


Рисунок 3.31 – SAED нанодиамазного включения (а), дифрактограмма нанодиамазного включения (б)

В соответствии с проведенными исследованиями дифракционной картины на отдельных кристаллах, которые видны как включения черного цвета на ПЭМ изображениях высокого разрешения, представляют собой нанодиамазную фазу с преобладанием фазы лонсдейлита – гексагонального алмаза, который представлен рефлексами (100), (002), (101), (102), (110), (103), и (020), т.е. определен кристаллографически по нескольким пикам. В то же время, на SAED обнаружены рефлексы кубического алмаза (111) и (220) (Рисунок 3.31б).

Нанодиамазные структуры со средним размером алмазного кластера до 5 нм [93] были получены рядом авторов в процессе восстановительного алкилирования материалов, состоящих из аморфного углерода, таких как антрацит [94] и суббитуминозный уголь [95], а также было обнаружено образование алмазных нанокластеров при воздействии электронного пучка на уголь [96]. Полученный результат можно связать, прежде всего, с гидрированием углеродных слоёв аморфного материала атомами водорода, получаемых из алкильных групп за счет эффекта «кпоск – оп» (выбивания атомов) [97].

Однако на дифрактограмме, представленной на рисунке 3.31, имеются два пика высокой интенсивности, к которым не были предложены возможные углеродные фазы. Для

более тщательного изучения природы возможных фаз в составе кристаллического включения были проведены дополнительные ПЭМ исследования ИСУП, синтезированной на алюминии.

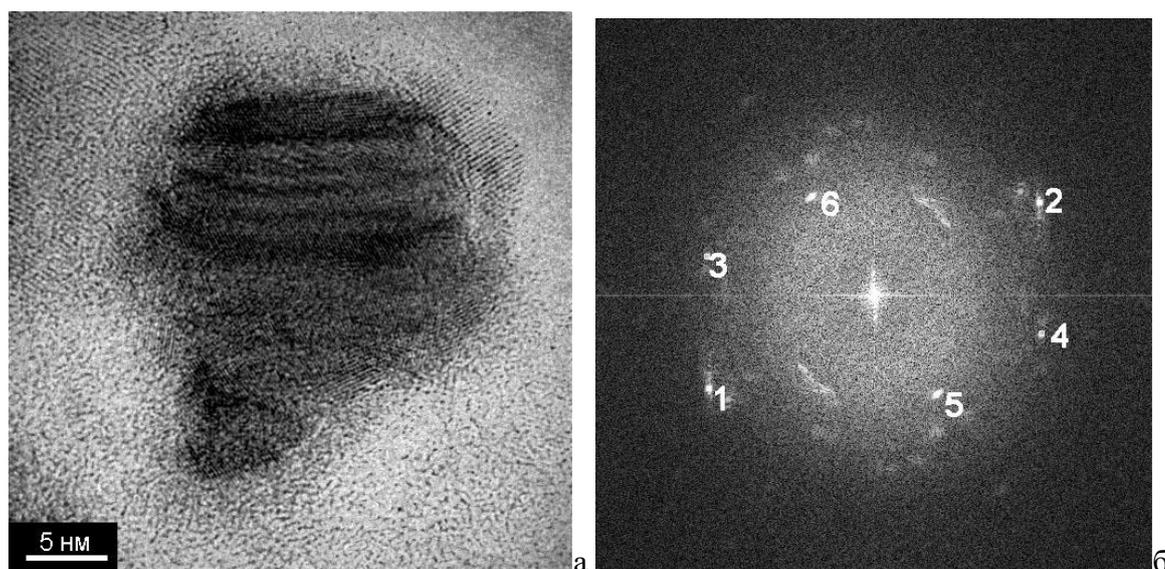


Рисунок 3.32 – ПЭМ изображение высокого разрешения черного включения ИСУП, синтезированной на алюминии (а) и SAED включения (б)

Таблица 3.14 – Результаты индексирования SAED – структур различных углеродных наноструктур в ИСУП, синтезированной на алюминии (номера точек соответствуют номерам на рисунке 3.34б)

Номер	d – расст. (нм)	Рекомендуемая позиция(1/нм)	Град. к точке 1	Градусы к оси x	Амплитуда	Предполагаемая фаза
1	0.2005	4.988	0.00	-150.34	5327562.00	Куб.алмаз
2	0.2003	4.992	179.80	29.45	5327562.00	Куб.алмаз
3	0.2220	4.505	42.84	166.82	1547674.68	Чаоит (карбин)
4	0.2213	4.518	137.21	-13.13	1680534.20	Чаоит (карбин)
5	0.3224	3.101	92.28	-58.07	3642985.77	Графит
6	0.3248	3.079	87.83	121.82	3642985.77	Графит

На рисунке 3.32 представлены ПЭМ изображение высокого разрешения черного включения ИСУП, синтезированной на алюминии, и SAED включения. Расшифровка дифрактограммы с результатами индексирования углеродных структур ИСУП представлена в таблице 3.14.

Как видно из таблицы 3.14, углерод в составе даже одной отдельно взятой частицы ИСУП состоит из трех разных аллотропных модификаций углерода – графита (sp^2), чаоита или карбина (sp), и кубического алмаза (sp^3). Размеры отдельных включений в ИСУП,

синтезированной на алюминии, больше, чем в синтезированной на цинке, и составляет 5 – 20 нм.

Тщательное рассмотрение изображение этого включения с наложенными масками позволяет выделить участки кристаллического включения, характеризующиеся различным межплоскостным расстоянием (Рисунок 3.33).

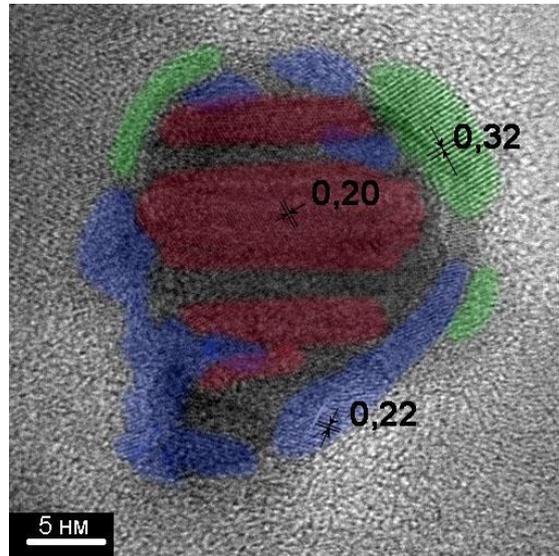


Рисунок 3.33 – ТЕМ Изображение наночастицы углерода характерными межплоскостными состояниями, полученное при наложении масок на рефлексы: графит (зеленый с межплоскостным расстоянием 0.32 нм), чаоит (синий с межплоскостным расстоянием 0.22 нм), кубический алмаз (красный с межплоскостным расстоянием 0.20 нм) (б)

Другое включение в пленке также имеет линейные размеры более 20 нм (Рисунок 3.34). После снятия дифракционной картины и наложения масок на рефлексы 1 и 2 это включение было идентифицировано как кубический алмаз (Таблица 3.15).

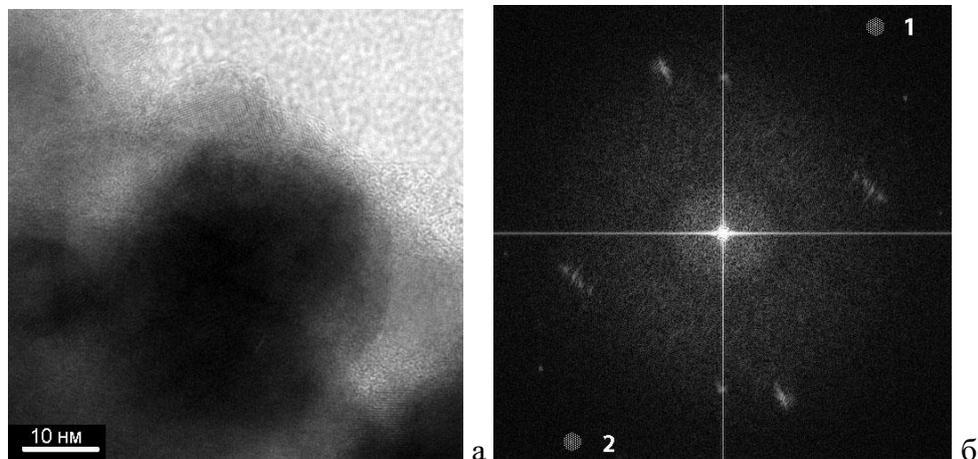


Рисунок 3.34 – ПЭМ изображение высокого разрешения черного включения ИСУП, синтезированной на алюминии (а), SAED включения (б)

Таблица 3.15 – Результаты индексирования дифракционных структур различных углеродных наноструктур в ИСУП, синтезированной на алюминии (номера точек соответствуют номерам на рисунке 3.36б)

Номер	d – расстояние (нм)	Рекомендуемая позиция(1/нм)	Градусы к точке 1	Градусы к оси x	Амплитуда	Предполагаемая фаза
1	0.2028	4.932	0.00	-125.89	362309.22	Кубический алмаз
2	0.2029	4.930	179.83	53.95	362309.22	Кубический алмаз

Посредством просвечивающей электронной микроскопии было исследовано строение углеродной пленки ИСУП, синтезированной на цинке и алюминии. Так как пленка, синтезированная на магнии, была полностью аналогична синтезированной на алюминии исследование методом просвечивающей электронной микроскопии для нее не проводилось. Очевидно, что край пленки тонкий, прозрачный, при продвижении от края пленки к центральным частям пленка уплотняется, плавно переходя в карбин – графен – наноалмазную структуру со средним размером кристаллов наноалмазов 5 – 20 нм, что было доказано рентгеновской дифракцией (SAED).

3.8 Исследование оксидных продуктов реакции взаимодействия глюкозы с металлами в среде расплавленных хлоридов

Процесс синтеза иерархически структурированных углеродных пленок на поверхности расплавленных металлов – алюминия, магния и цинка, сопровождается выделением газообразного водорода и образованием нанодисперсных порошков соответствующих металлов – оксидов алюминия, магния и цинка в объеме солевой фазы. Взаимодействие протекает по реакциям (3.1) – (3.3), которые были составлены в соответствии с образовавшимися продуктами реакции в каждом случае. Как видно из таблицы 3.1, в исследуемом температурном интервале все они термодинамически вероятны, т.к. происходят с образованием газообразного водорода.

Получение нанопорошков оксидов металлов является одной из важнейших практических задач из-за многочисленных возможных применений их в электрических устройствах, солнечных батареях и других областях «зеленых» технологий [98]. В настоящее время разработаны два основных подхода к получению нанопорошков: дисперсионный

[99] и конденсационный [100]. Диспергационные методы основаны на измельчении макроскопических частиц до наноразмеров. Конденсационные способы связаны с образованием наночастиц при фазовых переходах. К диспергационным методам относят механическое диспергирование (механохимический синтез), а также пиролиз водных растворов солей. В химических конденсационных методах образование наночастиц осуществляется через ряд переходных состояний при образовании промежуточных ансамблей, приводящих к возникновению зародыша новой фазы, спонтанному его росту и появлению физической границы раздела фаз. При этом важно обеспечить высокую скорость образования зародышей новой фазы и малую скорость их роста. К этим методам можно отнести наиболее широко используемые золь-гель метод, метод сублимации, гидротермический синтез, а также синтез в расплавленных солях (MS синтез) [101]. Эти методы обладают чрезвычайно широкими возможностями, а их недостатками являются широкое распределение по размерам образующихся наночастиц и необходимость использования очень разбавленных по основному компоненту растворов, т.к. только в этом случае удастся получать нанопорошки из-за нехватки в зоне реакции основного компонента реакции, а также необходимость в последующем отжиге продуктов взаимодействия.

После высокотемпературного взаимодействия глюкозы с расплавленным металлом (алюминием, магнием и цинком) под слоем расплавленных галогенидов соль вместе с корольком металла выливают в холодный тигель. После остывания смесь соли, металла и углерода растворяют в дистиллированной воде. После этого в растворе содержится большое количество порошка белого цвета. Порошок очень мелкодисперсный, его отделяли центрифугированием, сушили в сушильном шкафу при температуре 150°C, после чего в ряде случаев проводили отжиг при температуре 500°C на воздухе. Полученный порошок анализировали при помощи сканирующего электронного микроскопа Auriga CrossBeam Workstation (Carl Zeiss NTS, Германия) с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350 X – MAX, (Oxford instruments, Великобритания), спектроскопии комбинационного рассеяния света при помощи микроскопа – спектрометра Renishaw – 1000 (Великобритания) с зеленым лазером с длиной волны 514 нм, а также рентгенофазовым методом на дифрактометре Rigaku DMAX 2200PC (Япония).

Формирующийся порошок оксидов металлов является настолько мелкодисперсным, что частично оставался на поверхности углеродных пленок, как на развитой, так и на гладкой стороне после промываний в растворе серной кислоты и 5 промываний в дистиллированной воде. На рисунке 3.36а представлена электронная микрофотография кристаллов оксида цинка ZnO на углеродной подложке. Кристаллы имеют форму звездочек (эта форма очень характерна для оксида цинка в нанокристаллическом состоянии) с

толщиной лучей около 10 нм и длиной порядка 200 нм, они состоят только из цинка и кислорода на углеродной подложке (рисунок 3.36 б). Фазовый состав побочного продукта взаимодействия цинка с глюкозой был определен методом РФА как ZnO (Рисунок 3.12).

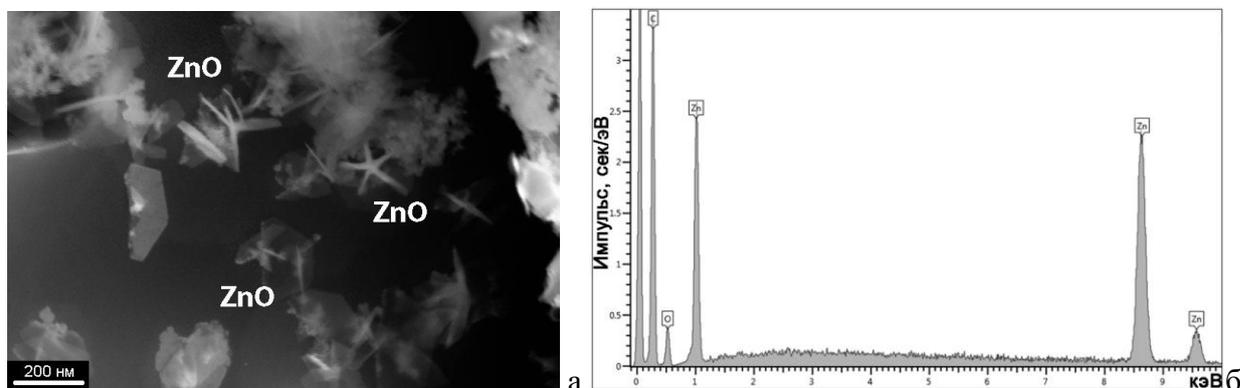


Рисунок 3.35 – СЭМ изображение нанозвездочек ZnO полученных при взаимодействии цинка с глюкозой в среде расплавленных солей на поверхности углерода(а) и энергодисперсионный спектр (б)

Оксид магния также был обнаружен и на поверхности углерода, и в объеме солевого расплава (Рисунок 3.36). На энергодисперсионном спектре (Рисунок 3.36 б) обнаруживаются только пики магния, кислорода и углерода, причем кислород находится в сверхэквивалентном для образования стехиометрического оксида магния MgO количестве. По данным РФА нанопорошка, образованного при взаимодействии магния с глюкозой в среде расплавленных солей, отмытого в дистиллированной воде и отделенного при помощи центрифуги (Рисунок 3.36 в), доминирующей фазой является оксид магния MgO с небольшой примесью сложного оксида $MgAl_2O_4$, вероятно образующегося вследствие того, что процесс проводили в корундовом тигле, и хлорида калия KCl, входящего в состав солевой смеси. Хлорид калия трудно полностью отмыть от нанопорошка оксида магния вследствие малых размеров и очень развитой поверхности нанooksида магния.

Толщина нанопластинок оксида магния составляет порядка 30 – 50 нм, в то время как длина пластинок оксида магния несколько больше, чем оксида цинка, и составляет около 200 – 500 нм (Рисунок 3.37).

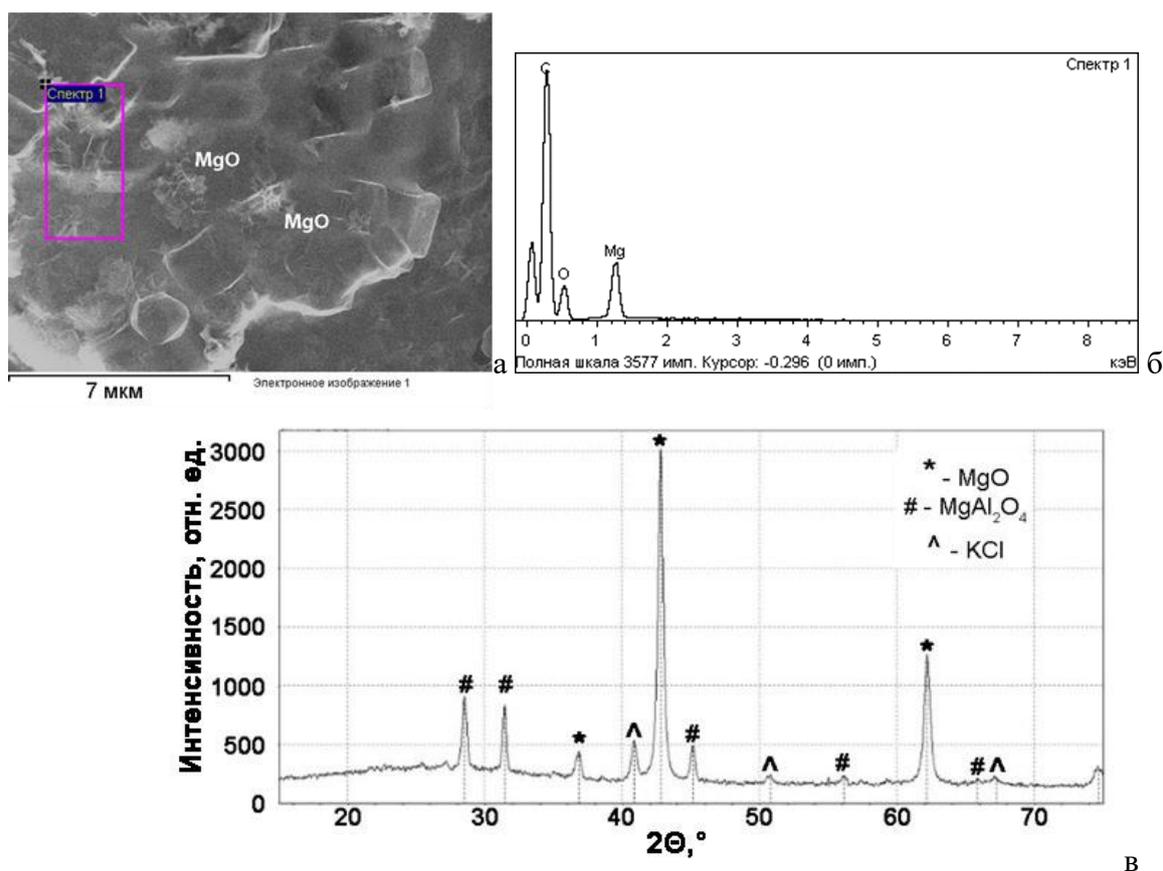


Рисунок 3.36 – СЭМ изображение нанозвездочек MgO полученных при взаимодействии магния с глюкозой в среде расплавленных солей на поверхности углерода (а) энергодисперсионный спектр (б), РФА нанопорошка, отмытого, отделенного при помощи центрифуги, после прокалики при 500°C (в)

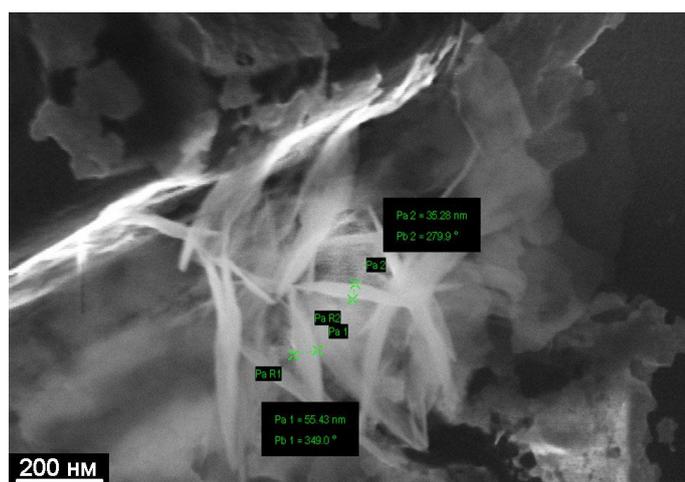


Рисунок 3.37 – СЭМ изображение нанозвездочек MgO с большим увеличением

После взаимодействия алюминия с глюкозой в среде расплавленных солей, остывания смеси солей и алюминия и растворения реакционной солевой смеси, белый порошок не

осаждался в виде осадка, гидратировался при растворении, проходил через все фильтры из-за крайне малого размера частиц. Поэтому раствор, содержащий в виде взвеси оксидный порошок, центрифугировали со скоростью 6000 об/мин в течение 6 часов, выделенный белый порошок сушили при температуре 100°C, после чего была снята рентгенограмма этого порошка (Рисунок 3.38).

Синтезированный порошок оказался однофазным и состоял из байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$. По всей вероятности, гидратирование порошка оксида алюминия в водном растворе произошло из-за длительности времени, в течение которого мелкодисперсный порошок находился в воде при растворении солей.

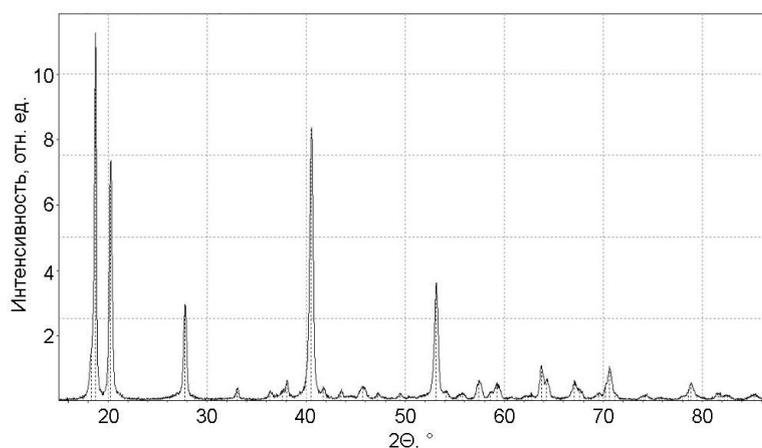


Рисунок 3.38 – Рентгенограмма порошка байерита, синтезированного при температуре 750°C по реакции (3.1)

Следующим технологическим этапом был отжиг порошка байерита на воздухе в открытой печи при температуре 500°C в течение 1 ч. Аттестацию порошка после отжига провели при помощи рентгенофазового анализа (Рисунок 3.39) и КР спектроскопии (Рисунок 3.40), как крайне чувствительного метода определения структуры вещества, позволяющего точно определять фазы оксида и гидроксида алюминия.

После отжига при температуре 500°C структура порошка стабилизируется с образованием главенствующей фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с минорными примесями $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, интенсивность линий которой в сотни раз меньше интенсивности линий корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (Рисунок 3.39).

Спектр КРС порошка после отжига представлен на рисунке 3.40. Спектр порошка представляет семь комбинационных активных фононных мод, $2A_{1g} + 5E_g$ (416.9 см^{-1} и 643.8 см^{-1} ; 378 см^{-1} , 429.9 см^{-1} , 448.9 см^{-1} , 749.5 см^{-1} , 576 см^{-1}). Этот спектр является характерным для оксида алюминия в модификации корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [102]. Однако

следует отметить, что все линии спектра хорошо выражены, но несколько сдвинуты (на 2 – 3 см⁻¹) в сторону меньших длин волн, что можно связать с наноразмерностью частиц получаемого порошка α -Al₂O₃.

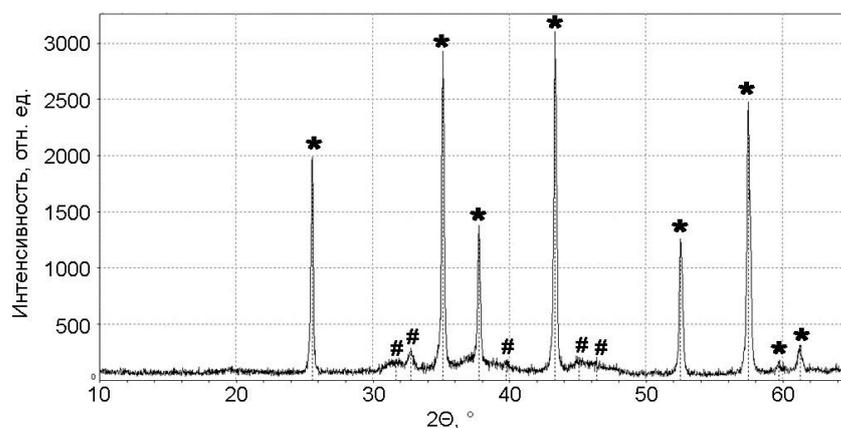


Рисунок 3.39 – Рентгенограмма порошка продукта взаимодействия алюминия с глюкозой после отмывания в воде и последующего отжига при 500°C: * – α -Al₂O₃, # – γ -Al₂O₃

Порошок α – Al₂O₃ был исследован при помощи сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 3.41). Показано, что образующийся порошок корунда состоит из наночастиц в форме правильных призм с размерностью от 20 до 50 нм. Таким образом, можно считать доказанным, что при синтезе в расплавленной соли и последующем отжиге на воздухе образуется нанокристаллический порошок оксида алюминия в модификации корунда.

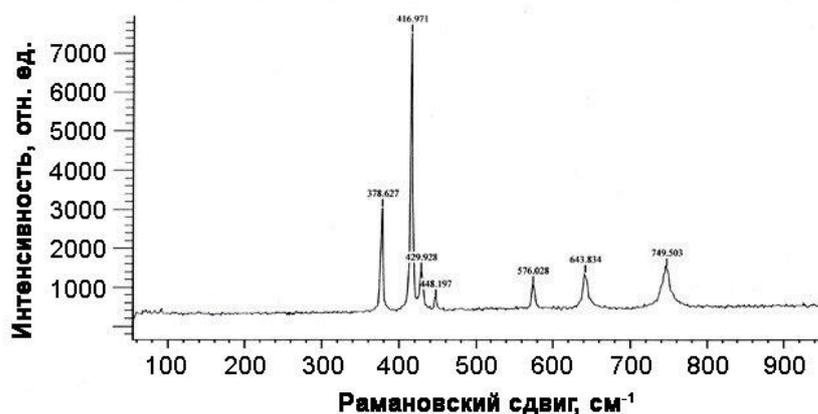


Рисунок 3.40 – Спектр КРС порошка продукта взаимодействия алюминия с глюкозой после отмывания в воде и последующего отжига при 500°C

Следовательно, взаимодействие порошка глюкозы с расплавленными металлами (алюминием, магнием и цинком) под слоем расплавленных солей действительно протекает

по предложенным выше реакциями (3.1) – (3.3) с образованием пленок иерархически структурированного углерода, находящегося в состоянии sp , sp^2 , sp^3 гибридизации и наноксидов соответствующих металлов. Очень мелкий размер наноксидов и чрезвычайно развитая поверхность ИСУП является причиной того, что небольшие количества оксидов и солей, входящих в состав солевого флюса, могут быть обнаружены на поверхности углеродных пленок даже после многократных промываний в кислоте и дистиллированной воде.

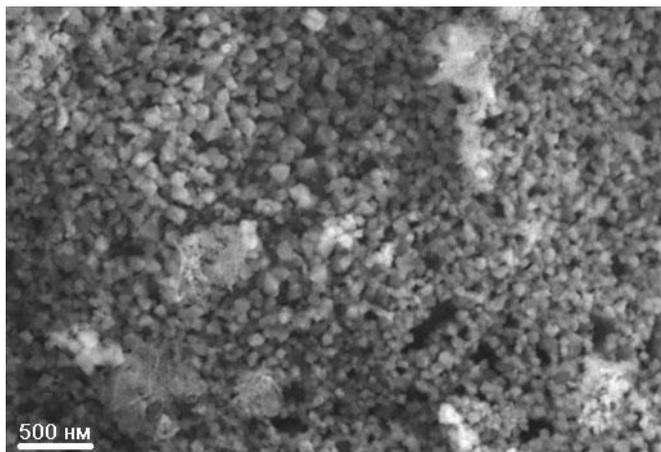


Рисунок 3.41 – Микрофотография нанокристаллического порошка α - Al_2O_3

Заключение к главе 3

1. Впервые разработана методика синтеза, получены и аттестованы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Оже – спектроскопии, КР (Раман) спектроскопии микроструктура, химический и фазовый состав иерархически структурированного углеродного наноконпозиционного материала, состоящего из углерода в sp , sp^2 , sp^3 гибридизированном состоянии, исследовано влияние природы расплавленного металла, на поверхности которого ведется синтез, на структуру образуемого углеродного наноконпозита.

2. Показано, что взаимодействие расплавленных металлов (алюминия, магния и цинка) с порошком глюкозы в среде расплавленных солей протекает очень энергично с образованием иерархически структурированных углеродных пленок, наноксидов соответствующих металлов и выделением газообразного водорода.

3. В результате взаимодействия образуются пленки («free standing films») углерода с удельной поверхностью от 290 до 590 m^2/g , линейными размерами до нескольких мм и толщиной 1 мкм. По микрофотографиям, снятым в режиме сканирующей электронной

микроскопии, очевидно, пленки, полученные на всех исследованных металлах, гладкие – с одной стороны и обладают сложной кристаллической иерархической структурой – с другой стороны. Кристаллиты расположены в виде непрерывных ступеней с углом между ними, равным 90° . Средний размер кристаллита равен 2 мкм, а глубина составляет порядка 1 мкм. Проведенный энергодисперсионный анализ гладкой и развитой сторон показал, что обе стороны пленки, синтезированные на алюминии, цинке и магнии, состоят из чистого 100% углерода.

4. КР спектры гладкой и развитой сторон ИСУП, синтезированных на всех трех металлах, существенно отличаются. На развитой стороне, кроме присущих гладкой стороне колебательных полос D на $1332 - 1338 \text{ см}^{-1}$ и G на $1590 - 1600 \text{ см}^{-1}$, небольшого плеча на $1100 - 1200 \text{ см}^{-1}$, соответствующего β -карбину, плечо на 1100 см^{-1} превращается в хорошо выраженную полосу, а в дальней области фиксируется полоса кубического алмаза второго порядка на 2457 см^{-1} . Край пленки состоит из бездефектного двуслойного графена, что показано средствами КР спектроскопии. Размер кристаллитов sp^2 углерода был оценен как 5 нм по соотношению характеристических пиков КР спектра.

5. По РФЭС данным ИСУП, синтезированные на алюминии, магнии и цинке, состоят из углерода и связанного либо адсорбированного на его поверхности кислорода. Иерархически структурированные пленки состоят из углерода в sp , sp^2 и sp^3 гибридных состояниях. sp^2 гибридное π -связанное состояние преимущественно реализуется в процессе синтеза ИСУП, что было подтверждено средствами Оже-электронной спектроскопии. Для ИСУП, полученных на разных металлах, наблюдаются небольшие расхождения в количестве углерода, находящегося в виде sp , sp^2 и sp^3 гибридных состояниях. Доля связанного с кислородом углерода невелика и не превышает 17%.

6. По данным просвечивающей электронной микроскопии углерод в составе даже одной отдельно взятой частицы ИСУП состоит из трех разных аллотропных модификаций углерода – графита (sp^2), чаолита или карбина (sp), и кубического алмаза (sp^3). Размеры отдельных включений в ИСУП составляет 5 – 20 нм.

7. Оксидные продукты реакции взаимодействия расплавленных металлов с глюкозой под слоем расплавленных солей представляют собой частицы наноксидов соответствующих металлов с размером кристаллитов не более 50 нм.

8. По совокупности данных, полученных методами СЭМ, ПЭМ, КР и Оже-спектроскопии и РФЭС, можно заключить, синтезированные иерархически структурированные углеродные пленки представляют собой карбин-графен-наноалмазные пленки.

ГЛАВА 4. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННОЙ КАРБИН – ГРАФЕН – НАНОАЛМАЗНОЙ ПЛЕНКИ

Как уже отмечалось выше, в качестве источника углерода использовали D-глюкозу. D-глюкоза – моносахарид $C_6H_{12}O_6$, содержащий шесть углеродных атомов, имеет температуру плавления $146.5\text{ }^\circ\text{C}$.

При нагревании до $500 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ без доступа воздуха или в инертной атмосфере глюкоза подвергается пиролизу с выделением газообразных предельных углеводородов, в основном, метана и газообразного водорода, а также более разветвленных структур ($C_4 - C_6$) и водяного пара. Водяной пар взаимодействует с поверхностью жидкого металла с образованием соответствующих оксидов металлов (оксида цинка, оксида магния или алюминия) и выделением газообразного атомарного водорода.

Так как процесс пиролиза глюкозы начинается под нерасплавленным соевым слоем галогенидов щелочных металлов без доступа кислорода воздуха, то продукты этого взаимодействия полностью соответствуют продуктам пиролиза глюкозы. Таким образом, можно считать, что при пиролизе глюкозы в расплавленных галогенидах щелочных металлов в присутствии расплавленного металла выделяется метан и водород, следовательно, формирование иерархически структурированных графен – наноалмазных пленок происходит аналогично методу химического осаждения из газовой фазы.

Активация газовой фазы создает достаточно высокую концентрацию активных углеродсодержащих частиц, которые, сталкиваясь с поверхностью нагретой подложки, распадаются с образованием атомов углерода. Атомарный водород при этом стравливает преимущественно формы неалмазного углерода. При осаждении атома углерода из теплового потока с подавляющим преимуществом происходит sp^2 гибридизация электронных орбиталей. При осаждении на холодную подложку это ведёт к образованию слабо упорядоченных графитоподобных конденсатов. Повышение температуры подложки до $300 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ и её каталитическое влияние ускоряют процесс диффузии конденсированных атомов и упорядочение (кристаллизацию) структуры [103, 104].

Именно активный углерод является ключом к последующим газофазным и поверхностным химическим реакциям, необходимым для поддержания роста алмазной пленки, в том числе и на поверхности неалмазных материалов (Рисунок 4.1).

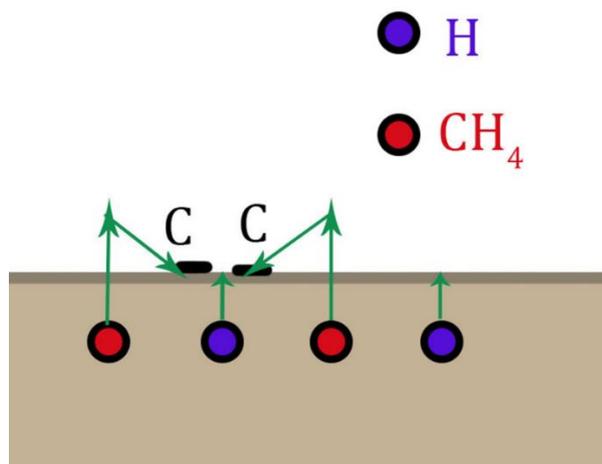


Рисунок 4.1 – Схема синтеза иерархически структурированной углеродной пленки на поверхности жидкой металлической капли

Можно предположить, что поверхность нагретого металлического расплава является подложкой, на которой происходит неизоморфный рост углеродной пленки. Поэтому пленка, обращенная к поверхности металлического расплава, на которой происходит рост, остается гладкой, а пленка, нарастающая на межфазной границе «металлический расплав – солевой расплав», при постоянном выделении газообразного водорода формируется как наноалмазная со сложной структурной иерархией. Роль металла в синтезе иерархически структурированной углеродной пленки, вероятно, заключается в том, что молекулярный водород может каталитически разлагаться на атомарный такими расплавленными металлами, как алюминий, цинк и магний, что позволяет проводить травление аморфного углерода самым активным атомарным водородом.

В последние несколько лет созданы в основном теоретические работы [105, 106], показывающие, что тонкие алмазные пленки нанометровой толщины можно рассматривать как химически связанные графеновые листы. Обнаружено [107, 108], что 2-6 - слойные пленки графена с адсорбированными атомами водорода на внутренних поверхностях могут образовывать алмазные пленки без активационного барьера, что подтверждено и экспериментальными данными [109-111]. Значит, фазовый переход из многослойного графена в алмаз (111) проходит без приложения внешнего давления (или даже при отрицательном формальном его значении), когда процесс перехода облегчен функционализацией поверхностей пленки. Этот принципиально новый эффект, имеющий место только на наноуровне, названный «химически индуцированный фазовый переход», связан с прямым влиянием поверхностных эффектов на термодинамику процесса формирования данного материала [105, 106].

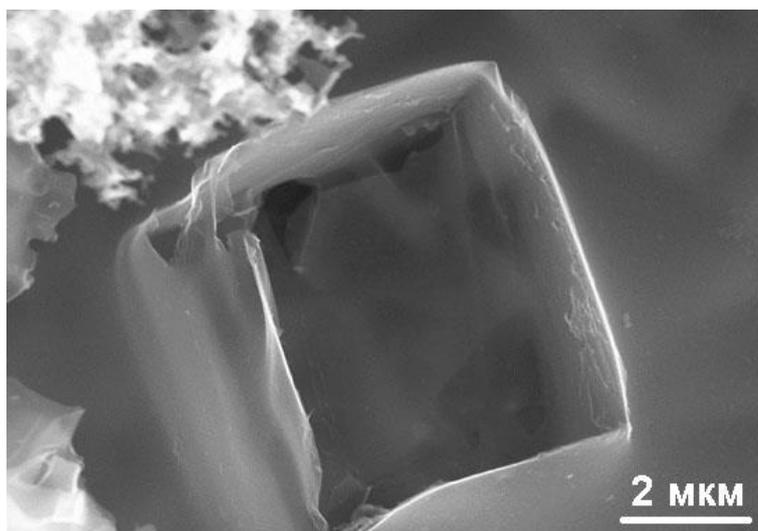


Рисунок 4.2 – СЭМ изображение отдельного кубического углубления, покрытого тонкой пленкой, в ИСУП

По всей видимости, при взаимодействии глюкозы с жидкими металлами первоначально под слоем хлоридного расплава происходит образование двуслойного графена, как это экспериментально описано в разделе 3.5 (Рисунок 3.19, Таблица 3.7). При увеличении поступления углерода, пленка графена утолщается до нескольких слоев. После чего при дальнейшем увеличении содержания углерода и одновременном гидрировании его атомарным водородом происходящее присоединение водорода к атомам внешних слоев графена приводит к изменению их типа гибридизации с плоской (sp) и (sp^2) на тетраэдрическую (sp^3). У внешних атомов углерода появляются неспаренные электроны, которые стремятся образовать связи с атомами углерода других слоев. Начавшись в одном месте, процесс развивается по принципу домино, пока весь лист многослойного графена не превратится в тонкий алмаз. При этом возникает сложная ступенчатая и выпуклая с одной стороны структура вследствие «схлопывания» пузырьков водорода внутри пленки (Рисунок 4.2), что выражается в образовании кубического углубления с одной стороны, и кубической выпуклости с обратной стороны пленки. Даже при самых малых добавках твердых органических прекурсоров процесс взаимодействия заканчивался не ранее, чем за 20 мин и сформированные при этом тонкие прозрачные пленки также имели ступенчатую структуру (Рисунок 4.3). Следовательно, уже при малых временах взаимодействия и малых содержаниях глюкозы в образуемых графеновых слоях в расплавленных солях происходит химически индуцированный переход в наноалмазную структуру из-за наличия большого количества атомарного водорода.

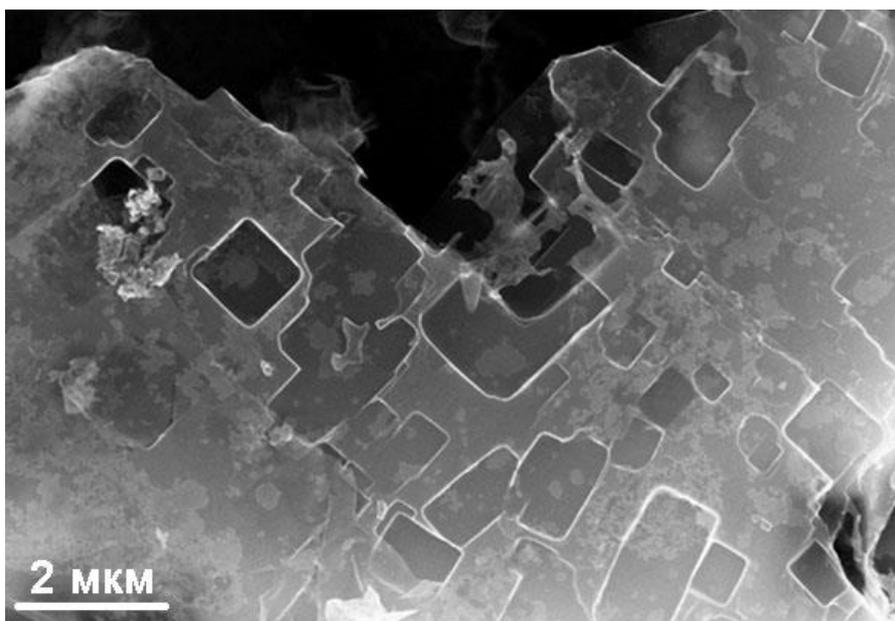


Рисунок 4.3 – Тонкая пленка ИСУП, синтезированная за 20 минут

Возможность данного химически индуцированного перехода была изучена моделированием превращения многослойных графитовых кластеров в кластеры алмаза, имеющие поверхность (111). Была получена зависимость давления перехода графена в алмаз от среднего радиуса графенового кластера (Уравнение 4.1):

$$P(R) = -393.4 \cdot R^{-1} + 3286.6 \cdot R^{-2} - 17899 \cdot R^{-3} + 4.76 \text{ [112]} \quad (4.1).$$

Очевидно, что полученная зависимость (4.1) имеет нелинейный вид. Давление фазового перехода увеличивается с увеличением размера кластера, стремясь к значению давления фазового перехода графита в алмаз, вычисленного в рамках использованного метода (4.76 ГПа).

Следует отметить, что зависимость меняет знак с отрицательного на положительный при среднем радиусе кластера 14 нм. Следовательно, активационный барьер перехода графенового кластера в алмазный будет иметь место только для кластеров больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены посредством химической функционализацией графеносодержащих материалов при пониженных давлениях.

Так как экспериментально обнаружено, что средний размер графенового кластера в нашей системе равен 5 нм и средний диаметр алмазных кристаллов составляет 5 – 20 нм, можно сделать вывод, что образование наноалмазно – графеновых пленок термодинамически осуществимо в нашем диапазоне температур без применения повышенного давления. Образующиеся наноалмазы являются очень устойчивыми, энергия их образования из пятислойного графена отрицательная и равна – 0.27 эВ/атом [106], чем и может быть объяснено образование и стабильность карбин – наноалмазно – графеновых высоко

иерархически структурированных пленок при взаимодействии глюкозы с жидкими металлами под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов.

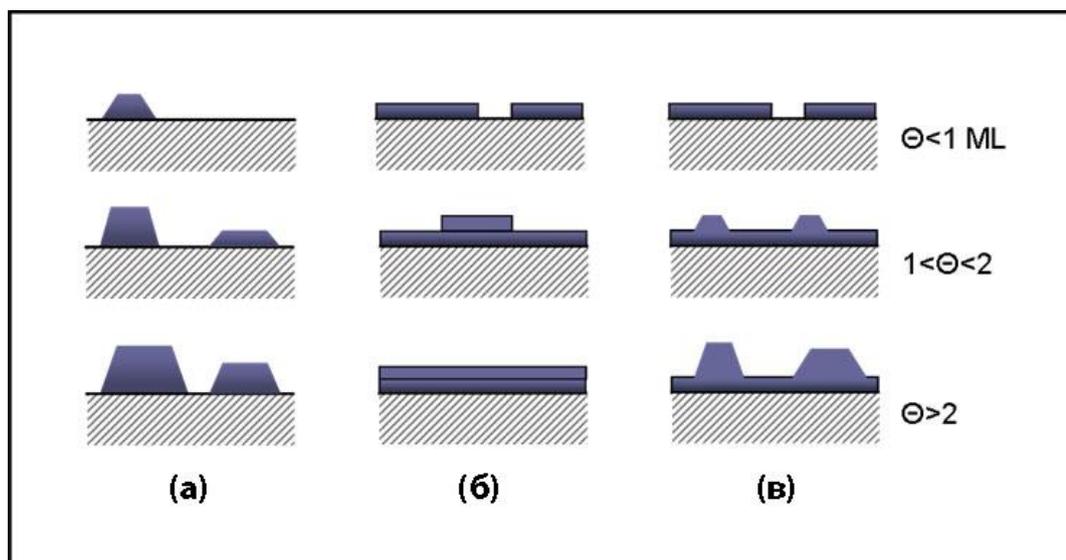


Рисунок 4.4 – Виды поперечного сечения трех основных способов роста тонких пленок, включая (а) Фольмера – Вебера (ФВ: островковое образование), (б) Франка-ван дер Мерве (ФМ: слой за слоем) и (в) Странского – Крастанова (СК: слой – плюс – остров). Рисунки представлены для нескольких различных степеней покрытия поверхности Θ . ML – монослой [113]

Рост эпитаксиальных (гомогенных или гетерогенных) тонких пленок на поверхности монокристалла зависит от силы взаимодействия адатомов с поверхностью [113, 114]. При росте по механизму Фольмера – Вебера (ФВ) взаимодействия адатом – адатом сильнее, чем взаимодействие адатома с поверхностью, что приводит к образованию трехмерных кластеров или островков адатомов [114]. Рост этих кластеров, наряду с укрупнением, приведет к росту шероховатых многослойных пленок на поверхности подложки. Во время роста пленок по механизму Франка-ван дер Мерве (ФМ) адатомы преимущественно прикрепляются к поверхностным участкам, в результате чего образуются атомарно гладкие, полностью сформированные слои. Этот послойный рост является двумерным, что указывает на то, что полностью покрывающие поверхность пленки формируются до роста последующих слоев. Рост пленок по механизму Странского – Крастанова представляет собой промежуточный процесс, характеризующийся ростом как 2D слоя, так и 3D островков. Переход от послойного роста к островковому росту происходит при критической толщине слоя, которая сильно зависит от химических и физических свойств, таких как поверхностная энергия и параметры решетки, подложки и пленки [113, 114]. Рисунок 4.4 представляет собой

схематическое изображение трех основных режимов роста для различных покрытий поверхности [113].

Судя по морфологии образованных пленок, синтез ИСУП проходит по механизму Странского – Крастанова, характеризующийся ростом тонкого 2D слоя с последующим появлением на нем трехмерных 3D – зародышей, которые разрастаются в виде островков.

Совместная работа теоретиков из Национального исследовательского технологического университета МИСИС (Москва) и экспериментаторов Института физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН (Новосибирск) и Объединенного института ядерных исследований (Дубна) позволила синтезировать включения с алмазной структурой размерами от 5 до 20 нм при облучении многослойного графена быстрыми ионами Xe^{26+} с энергиями от 26 до 167 МэВ. Плотность образуемых в графеновых пленках наноалмазов была оценена как 5 – 30 % в зависимости от ионного флюенса. На конечную структуру двумерных алмазных структур влияют такие факторы, как ориентация поверхности, количество графеновых слоев и поперечный размер [115].

Трансформация аморфного углерода, либо углерода в sp^2 гибрилизированном состоянии в sp^3 гибрилизированное состояние в виде нанокристаллов описано в многочисленных работах. Под действием лазера, водородной плазмы такие превращения зафиксированы при атмосферном давлении и комнатной температуре [116]. Так, в исследовании [116] аморфный углерод расплавляли наносекундным лазером, после чего сверх быстро охлаждали, при этом образовывались нано – и микрокристаллы алмазов.

Наноразмерные и кристаллические углеродные материалы с sp^3 связями были синтезированы на больших поверхностях площадью до $\sim 33 \times 51$ μm^2 в результате воздействия на многослойный графен радикалов водорода, полученных методом горячей нити при низкой температуре (ниже 325°C) и давлении (50 Торр). Пики, связанные с sp^3 C, от алмаза и/или лонсдейлита и/или их гибридов были обнаружены в УФ- и видимых спектрах комбинационного рассеяния света [117].

В работе [118] исследуется влияние высоких количеств атомарного водорода для эффективной трансформации аморфного и sp^2 гибрилизированного углерода в sp^3 гибрилизированный углерод в виде совершенных нанокристаллов алмаза, размеры которых тем меньше, чем большее количество атомарного углерода было использовано.

Линейные аллотропы углерода (карбины) с sp гибрилизацией могут играть роль прекурсоров и структур – посредников при ударно-индуцированном превращении графита в алмаз в присутствии высокотемпературного импульса. Имеются некоторые свидетельства того, что карбины являются термодинамически стабильными (политипическими)

аллотропами углерода при очень высоких температурах и что они образуются путем расщепления связей внутри плоских слоев графита [119].

Таким образом, можно заключить, что присутствие больших количеств атомарного водорода при взаимодействии порошка глюкозы с расплавленными металлами под слоем расплавленных солей приводит к травлению аморфного углерода и переходу sp^2 гибридного состояния в sp^3 гибридное состояние. По-видимому, наличие sp гибридного углерода в виде β -карбина облегчает «химически индуцированный фазовый переход». Рост углеродных пленок протекает по механизму Странского – Крастанова, характеризующийся ростом тонкого 2D слоя с последующим появлением на нем трехмерных 3D зародышей, которые разрастаются в виде островков.

Заключение к главе 4.

1. Первоначально под слоем галогенидного расплава на поверхности металлической капли происходит образование двуслойного графена. При увеличении поступления атомарного углерода, пленка графена утолщается до нескольких слоев. После чего при дальнейшем увеличении содержания углерода и одновременном гидрировании его атомарным водородом происходящее присоединение водорода к атомам внешних слоев графена приводит к изменению их типа гибридизации с плоской sp и sp^2 на тетраэдрическую sp^3 . У внешних атомов углерода появляются неспаренные электроны, которые стремятся образовать связи с атомами углерода других слоев. Начавшись в одном месте, процесс развивается по принципу домино, пока весь лист многослойного графена не превратится в тонкий алмаз. При этом возникает сложная ступенчатая и выпуклая с одной стороны структура вследствие «схлопывания» пузырьков водорода внутри пленки, что выражается в образовании кубического углубления с одной стороны, и кубической выпуклости с обратной стороны пленки.

2. Экспериментально обнаружено, что средний размер графенового кластера в нашей системе равен 5 нм и средний диаметр алмазных кристаллов составляет 5 – 20 нм. Можно сделать вывод, что образование карбин – наноалмазно – графеновых пленок термодинамически осуществимо при температурах 700 – 750°C без применения повышенного давления. Образующиеся наноалмазы являются очень устойчивыми, энергия их образования из пятислойного графена отрицательная и равна – 0.27 эВ/атом, чем и может быть объяснено образование и стабильность карбино – наноалмазно – графеновых высоко иерархически структурированных пленок при взаимодействии глюкозы на поверхности расплавленных металлов под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ, МОРФОЛОГИЮ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК, ОБРАЗОВАННЫХ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОГО МАГНИЯ

Химическая и термическая стабильность наноматериалов являются критически важными для экологии в настоящее время. Возможность использования углеродных наноматериалов при повышенных температурах позволяет предложить новые возможные применения – в качестве наполнителей керамических материалов, в том числе бетона, углеродных тканей, в том числе пожаробезопасных, а также многих других – производства пластмасс и резин.

В настоящее время наиболее широкое распространение нашли композиционные материалы, в которых в качестве наполнителя используют углеродные нанотрубки [120]. В связи с этим проведены многочисленные исследования термической стабильности углеродных нанотрубок, как однослойных, так и многослойных, оценена роль совершенства углеродных нанотрубок на их стабильность [121]. Другим наиболее исследуемым углеродным наноматериалом в настоящее время является графен. Проведенные исследования термической стабильности показали, что она зависит от количества слоев. Многослойный графен показывает более высокую устойчивость к нагреву на воздухе [122], чем однослойный. При исследовании термической стабильности графена в инертной атмосфере было показано [123], что до 600°C не происходит изменения в сетке графена, сетка начинает разрушаться по дефектам при 800°C, а при нагреве до 1000°C остаются только отдельные фрагменты графеновой пленки.

В то же время, термическая стабильность углеродных нанотрубок критически зависит от количества слоев углерода в трубке, а также ее совершенства [124, 125], что также связано с различием в атомной структуре однослойных углеродных нанотрубок, многослойных углеродных нанотрубок и аморфного углерода. На дериватографических термогравиметрических кривых углеродных нанотрубок при измерении на воздухе обычно наблюдают два пика 383°C и 560°C, которые относят к окислению аморфного углерода и однослойных углеродных нанотрубок [124]. Кроме того, термическое поведение углеродных нанотрубок сильно зависит от наличия примесного металла – катализатора (титана, железа), который сильно понижает температуру окисления трубок.

Термическая стабильность углеродных наноматериалов уменьшается в ряду: аморфное покрытие > аморфные частицы > однослойные углеродные нанотрубки > многослойные углеродные нанотрубки > графитные частицы [125].

При химическом газофазном синтезе углеродных нанотрубок образуется большое количество аморфного углерода, в то время как при синтезе углеродных нанохлопьев аморфный углерод не образуется, углеродные нанохлопья начинают окисляться при значительно более высоких температурах [126].

Термический анализ углеродных наноматериалов является простым и экспрессным методом, дает ценную информацию о составе углеродных наноматериалов из-за высокой чувствительности различных аллотропных модификаций углерода к окислению, наличии различных функциональных групп на поверхности, а также термической стабильности, что очень важно для процессов практического использования.

В данном разделе было изучено влияние отжига при различных температурах на морфологию, состав и структуру иерархически структурированных углеродных композиционных наноматериалов, образованных в солевых расплавах на поверхности жидких металлов, в частности, магния, как наиболее типичной образуемой ИСУП.

ИСУП, термическую стойкость которой исследовали в данном разделе, была синтезирована на расплавленном магнии в расплаве CsCl – NaCl – KCl при температуре 750°C в течение 2 ч по реакции (3.2). Образованная при этом углеродная пленка была аттестована в главе 3.

Для исследования термической стабильности иерархически структурированной пленки в температурном интервале от комнатной температуры до 800°C проводили отжиг навески исходной синтезированной на магнии ИСУП на воздухе в течение 1 ч при температурах 350 (ИСУП 350), 450 (ИСУП 450), 500 (ИСУП 500) и 650°C (ИСУП 650).

Как показали исследования удельная поверхность углеродных композиционных пленок, измеренная методом БЭТ, составляла 547 м²/г для ИСУП, синтезированной на магнии при температуре 750°C, после промывания в серной кислоте и дистиллированной воде. Все дальнейшие исследования были проведены с углеродной пленкой, отмытой в дистиллированной воде, серной кислоте, затем в дистиллированной воде до pH 7 и высушенной на воздухе при температуре 100 °C. Именно такая пленка подразумевается в тех случаях, когда она обозначена как ИСУП.

Измеренная после отжига на воздухе при различных температурах удельная поверхность практически не менялась после отжига при 350°C – 564 м²/г, после отжига при 450°C увеличивается до 761 м²/г, после отжига при температурах 500°C и выше происходит разрушение исходной иерархической структуры, поэтому удельная площадь не была измерена.

На рисунке 5.1 показана типичная рентгенограмма (с использованием Cu K α излучения) ИСУП. Широкий пик в диапазоне от 16 до 25° соответствует плоскости

кристалла графита (002) [69], а относительно острый пик отражения от кубических плоскостей алмаза (111) наблюдается при $2\theta = 43.7^\circ$, как было получено для пленок наноалмазов в работе [127]. Слабый пик при $2\theta = 19.75^\circ$ можно отнести к (110) плоскости чаюита (sp гибридный углерод) [128, 129]. Следовательно, ИСУП до и после отжига до температуры 450°C представляет собой композит, содержащий углерод в sp , sp^2 и sp^3 гибридизации.

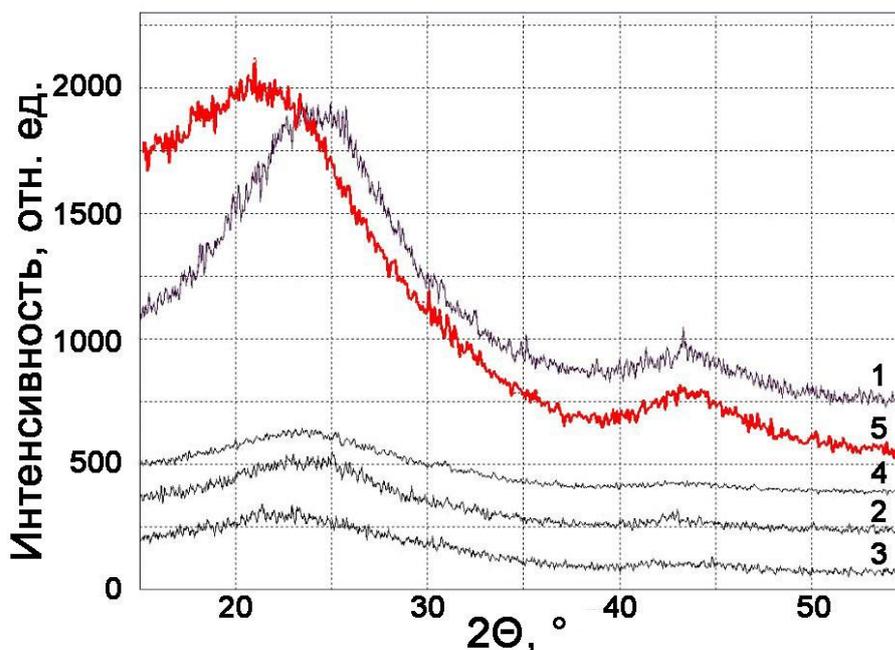


Рисунок 5.1 – Рентгеновская дифрактограмма ИСУП: 1 – исходный; после отжига на воздухе при температуре: 2 – 350°C ; 3 – 450°C ; 4 – 500°C ; отжиг в аргоне: 5 – 800°C

Рентгеновская дифрактограмма (рисунок 5.1) отожженного углеродного порошка существенно меняется при отжиге до температуры 500°C и выше на воздухе. На диаграмме отсутствует пик при 43.7° , что свидетельствует о том, что из всех компонентов ИСУП наиболее существенному структурному разрушению подвергается sp^3 гибридный углерод. Разрушение иерархической структуры ИСУП происходит и при отжиге в токе аргона до температуры 800°C (Рисунок 5.1, кривая 5). Пики становятся еще более размытыми, уменьшается доля sp^3 гибридного углерода, в то время как растет доля sp гибридного углерода в виде чаюита с появлением острого маленького пика на 20.87° (100).

По данным сканирующей электронной микроскопии при отжиге ИСУП происходит изменение морфологии углеродной пленки (Рисунок 5.2). При нагреве на воздухе до 350°C не происходит видимых изменений в морфологии, как можно было ожидать из оценки удельной поверхности ИСУП после отжига, она практически не меняется. При повышении

температуры отжига до 450°C заметно уплощение (величина «ступеньки» углеродной пленки становится меньше), при этом наблюдается увеличение удельной поверхности пленки. Дальнейшее повышение температуры отжига до 500°C на воздухе приводит к разрушению иерархической структуры углеродной пленки, в них остаются только отдельные «ребра жесткости» с дальнейшим увеличением площади поверхности образца – более чем в полтора раза по сравнению с исходной.

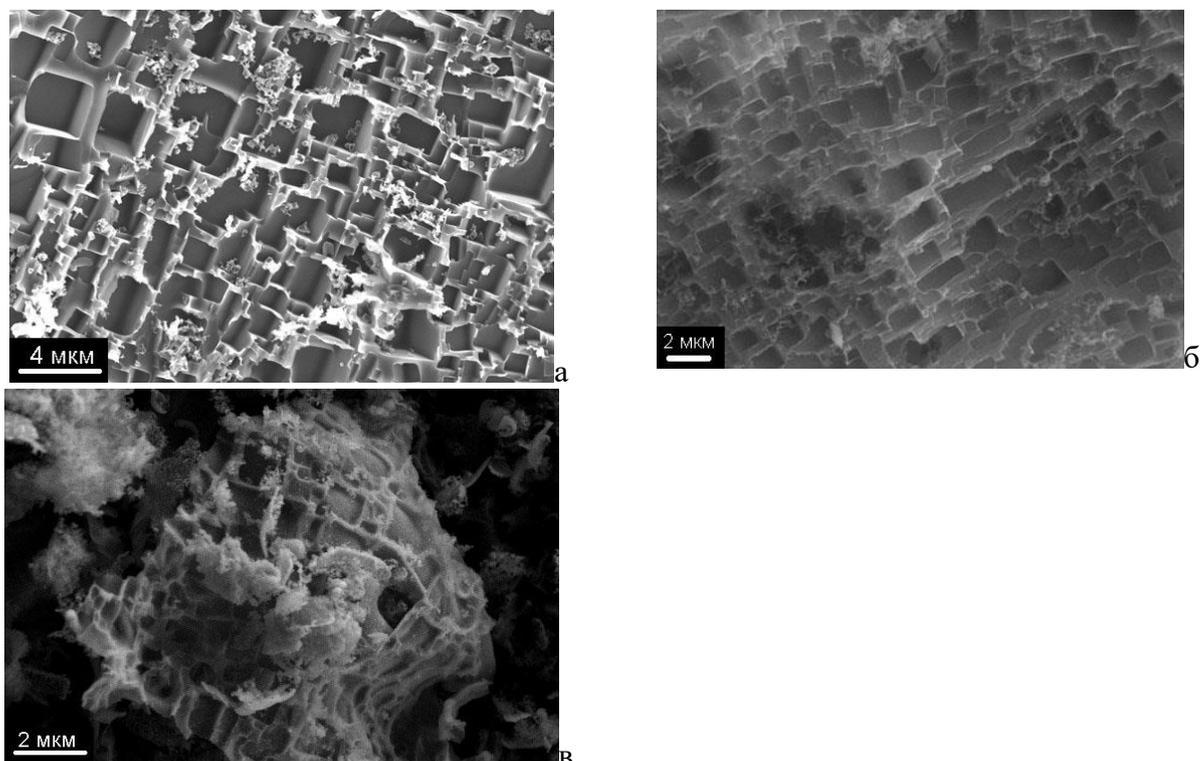


Рисунок 5.2 – Изображение во вторичных электронах ИСУП после отжига на воздухе при: а – 350°C; б – 450°C; в – 500°C

5.1 Исследование иерархически структурированных углеродных пленок, отожженных при различных температурах, при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Вид фотоэлектронных спектров (РФЭС) ИСУП, отожженных при температурах до 450°C (рисунок 5.3), аналогичен. На всех спектрах имеются пики sp , sp^2 и sp^3 гибридного углерода с энергиями связей 283.9, 284.5 и 285.3 эВ, соответственно. Спектры отличаются только по соотношению интенсивностей углерода в разных гибридных состояниях. Очевидно, что преобладающее количество углерода находится в виде sp^2 гибридного состояния, относительная доля которого планомерно растет с увеличением температуры отжига вплоть до температуры отжига 500°C. При отжиге ИСУП увеличивается количество кислорода, достигая 67% для ИСУП 500.

Фотоэлектронный спектр ИСУП 500 принципиально отличается от всех предыдущих: резко увеличивается доля окисленного углерода, в спектре впервые появляется углерод в виде карбидной фазы (углерод с энергией связи 281.7 эВ).

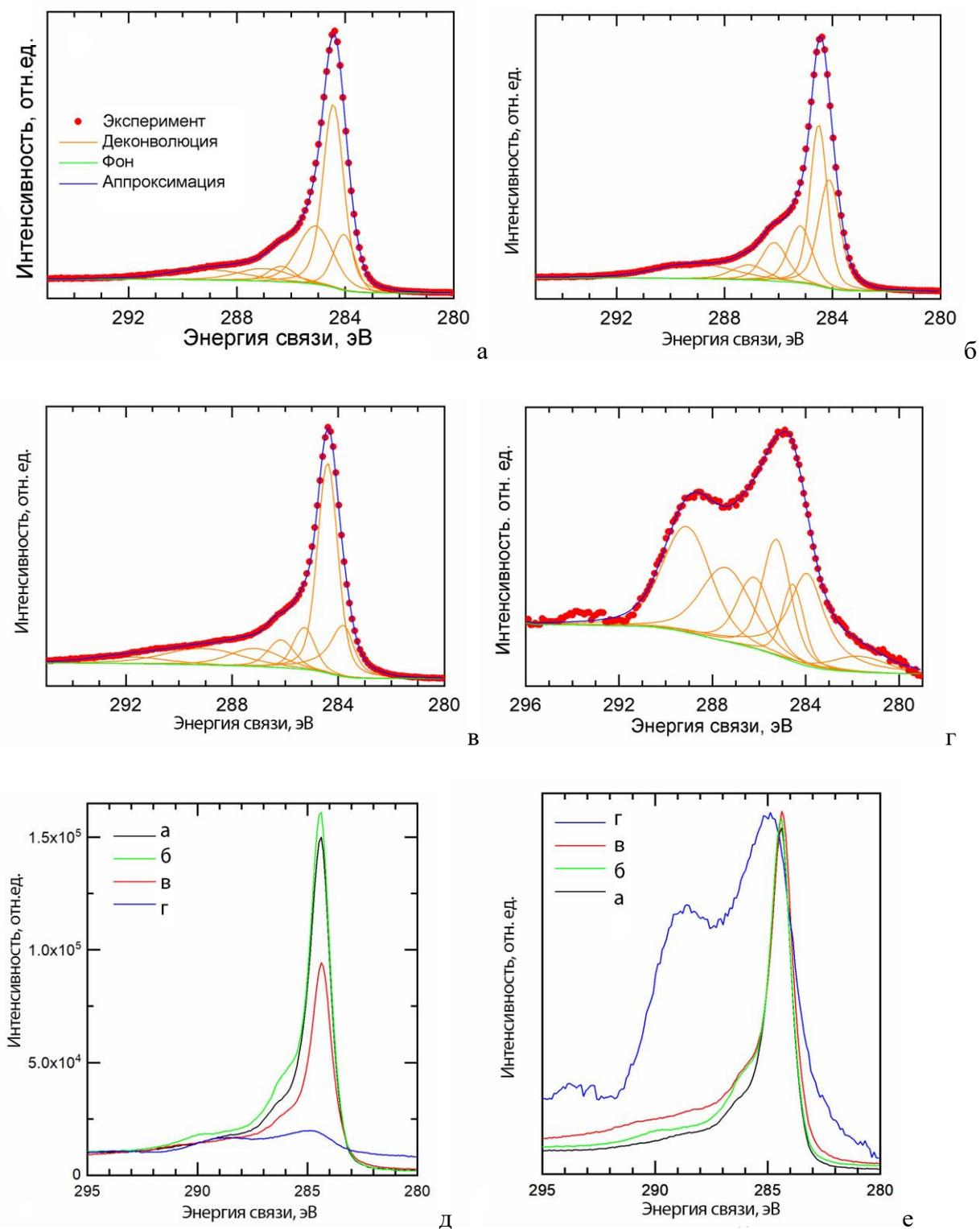


Рисунок 5.3 – РФЭС Спектры высокого разрешения углерода C1s: а – исходная ИСУП; ИСУП после отжига на воздухе при температуре: б – 350 °С; в – 450 °С; г – 500 °С; д, е – сравнение интенсивностей спектров высокого разрешения C1s РФЭС: д – реальная шкала, е – относительная шкала

Таблица 5.1 – Полуколичественная оценка спектра РФЭС высокого разрешения 1s C ИСУП после отжига на воздухе (атомные %)

		ИСУП	ИСУП 350	ИСУП 450	ИСУП 500
C карбид	281.7				1.3
C sp	283.9	11.7	23.4	11.4	6.2
C sp ²	284.5	38.9	27.0	33.1	2.5
C sp ³	285.3	20.7	12.8	7.0	5.1
C –O	286.2	4.2	9.6	5.7	3.7
C=O	287.4	6.9	5.1	7.2	5.8
O –C=O	289.1	8.3	11.4	9.9	7.9

По данным РФЭС (таблица 5.1) при отжиге ИСУП резко уменьшается доля sp³ гибридного углерода, что соответствует выводам других исследователей о преимущественном разрушении sp³ гибридного углерода при нагревании в смеси с другими аллотропными модификациями углерода. При отжиге до 350°C в ИСУП увеличивается доля sp углерода, она становится в 2 раза больше доли sp³ гибридного углерода, затем она уменьшается. При 1 ч отжиге при температуре 500°C происходит полное разрушение структуры иерархически структурированной пленки по данным СЭМ (рисунок 5.2) и по данным фотоэлектронной спектроскопии, так как на спектре высокого разрешения углерода наблюдается существенное изменение формы спектра C1s, уменьшение на порядок величины истинных интенсивностей линий в спектре углерода, а также увеличение количества адсорбированного кислорода и, как следствие, количество связанного с кислородом углерода.

Величина D-параметра последовательно увеличивается при отжиге: у исходного ИСУП она равна 17 эВ; следовательно, 50% углерода в пленках находится в sp³ гибридизации, при повышении температуры отжига до 450°C существенно уменьшается содержание sp³ гибридного углерода – до 10%. Затем при отжиге при 500°C величина D-параметра уменьшается до 14, но т.к. вид спектра резко меняется, а в спектре преобладает окисленный углерод и появляется карбидная связь, расчет D-параметра не был бы корректным и не проводился.

Таблица 5.2 – Значения D – параметра и количество sp³ – гибридного углерода в ИСУП после отжига на воздухе

	ИСУП	ИСУП 350	ИСУП 450	ИСУП 500
D параметр, эВ	17	18	20.5	14
sp ³ – C, %	50%	37.5%	10%	Не определено

Разрушение иерархической структуры с высоким содержанием sp^3 гибридного углерода в ней было зафиксировано методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Можно сделать вывод, что отжиг на воздухе при температурах до 450 °С разрушает преимущественно sp^3 гибридный углерод, сопровождающийся разрушением исходной кристаллической структуры, «сплющиванием» чешуек и, как следствие, увеличением площади поверхности углеродных наноматериалов. Подобное «выгорание» sp^3 гибридного углерода в смеси различных аллотропов углерода наблюдалось в [130]. При отжиге образцов наноалмазных пленок при температурах выше 490 °С доля связей С sp^3 быстро уменьшалась, а доля связей С sp^2 быстро возрастала. В нашем случае содержание sp^3 гибридного углерода начинает снижаться при 350 °С, а отжиг при температуре 500 °С и выше приводит к разрушению структуры ИСУП.

Для изучения термостабильности углеродных пленок, а также наличия аморфного углерода в них был проведен синхронный термический анализ образцов углерода ИСУП, а также отожженных на воздухе в течение 1 ч при температуре 450 °С (ИСУП 450) в атмосфере аргона с одновременным проведением масс-спектрометрического анализа. Также проведен синхронный термический анализ в атмосфере воздуха образцов ИСУП и отожженных при 450 °С (ИСУП 450).

5.2 Термический анализ иерархически структурированного углеродного нанокompозита

Для детального анализа поведения материала при нагревании, а также для определения изменений состава газовой фазы, происходящих при термических превращениях, использовали комплекс термического анализа, состоящий из STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) и масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos (NETZSCH) (Германия). Это позволяло синхронно фиксировать изменение массы образца и кривой ДСК, а также изменение газового состава атмосферы в измерительной ячейке.

На рисунке 5.4 представлены кривые ТГА, ДСК и ионные токи, соответствующие определенным атомным единицам массы (а.е.м.), указанным на подписи к рисунку, образца ИСУП, снятые в токе аргона. Уменьшение массы образца сопровождается изменением ДСК сигнала, при этом изменение величин ионных токов свидетельствует об изменении газового состава над образцом. В температурном диапазоне 35 – 300 °С наблюдается уменьшение массы на 4.41 % за счет выделения паров H_2O (а.е.м. = 18). При температурах от 300 до

900°C убыль массы на 7.8 % связана с двухступенчатым удалением CO_2 (а.е.м. = 44). Общая убыль массы от 35 до 900°C составляет 12.21 %. Аналогичный ход кривой термогравиметрии наблюдали в [131], связывая изменение массы углеродного композита с разрушением эпокси-связей С – О.

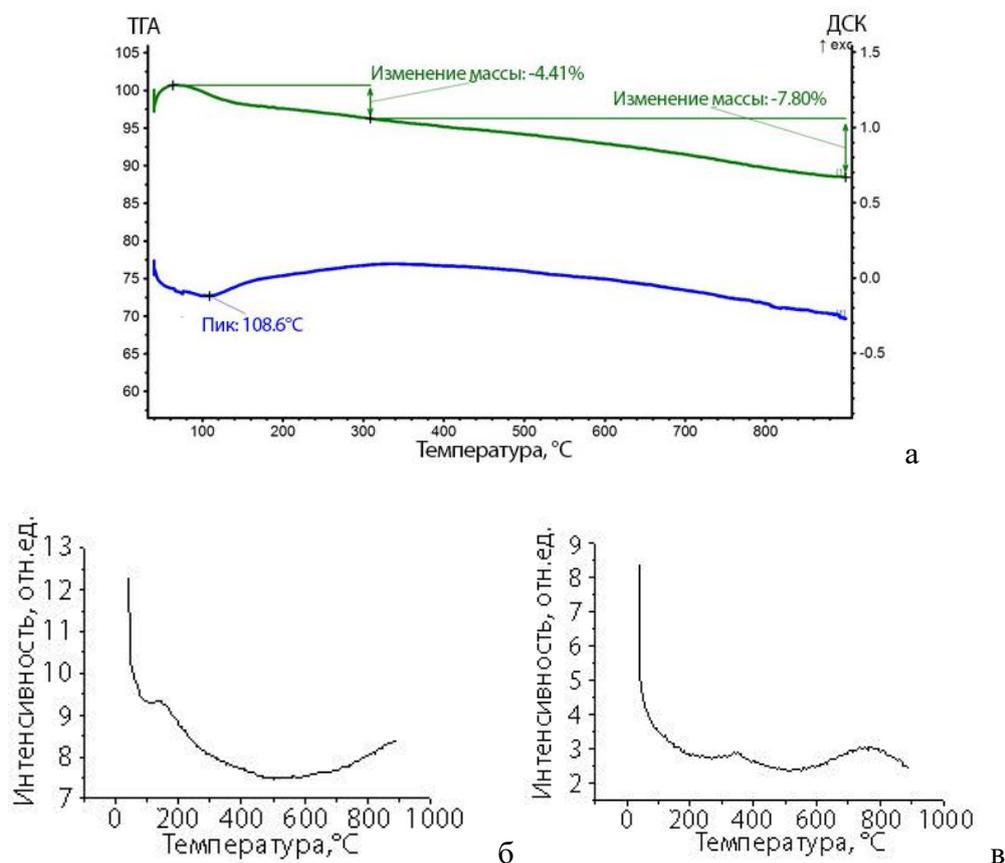


Рисунок 5.4 – Кривые термогравиметрии ТПА, дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК (а), и ионные токи, соответствующие массам 18 (б) и 44 (в), образца ИСУП в токе Ar

На рисунке 5.5 представлены измерения образца ИСУП 450. Уменьшение массы образца до 500 °C сопровождается изменением ДСК сигнала, при этом изменение величин ионных токов, соответствующих воде, не наблюдается, т.е. убыль массы на 4% связана с дальнейшей деструкцией эпокси-групп на поверхности углеродного композита, а не с высушиванием углеродного образца. В температурном диапазоне 500 – 900°C уменьшение массы на 16.96 % за счет удаления CO_2 (а.е.м. = 44). Общая убыль массы от 35 до 900°C составляет 21.17 %. Сигнала, соответствующего ионному току при а.е.м. = 28, не было зафиксировано ни в первом, ни во втором образце, что означает отсутствие выделения газообразного монооксида углерода CO при термическом разложении ИСУП в атмосфере аргона. Следовательно, механизм разложения функциональных групп на поверхности ИСУП

отличается от механизмов, предполагаемыми для оксида графена, сопровождаемыми выделением как CO_2 , так и CO . На кривых ДСК имеются два пика – один на 200°C и второй – на 620°C , а кривой термогравиметрии имеются два участка разложения с различными наклонами.

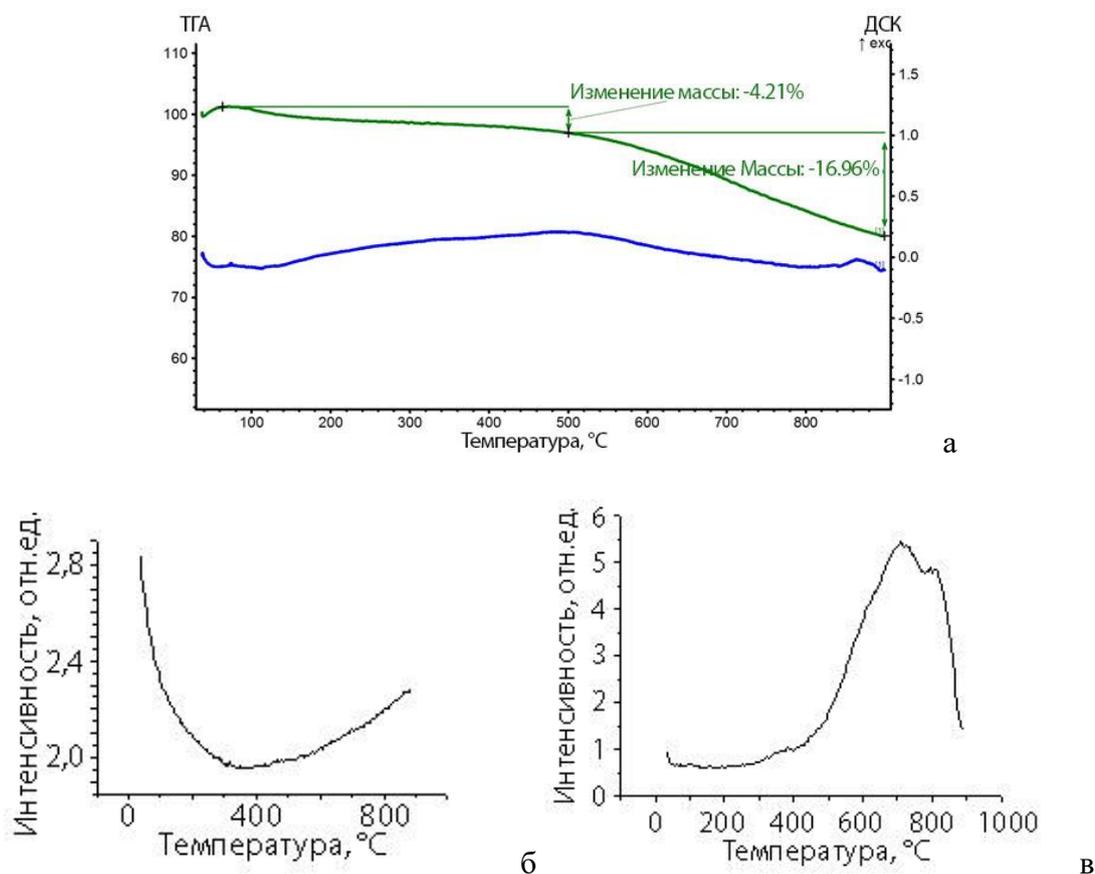


Рисунок 5.5 – Кривые термогравиметрии ТГА, дифференциальной сканирующей calorиметрии ДСК (а), и ионные токи, соответствующие массам 18 (б) и 44 (в), образца ИСУП 450 в токе Ar

Таким образом, уменьшение массы как ИСУП, так и ИСУП 450 в токе очищенного аргона происходит за счет изменения количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродного нанокompозита, таких, как C-O , C=O , O-C=O , их количество закономерно увеличивается после отжига на воздухе при 450°C . Доля связанного с кислородом углерода в ИСУП превышает 17%, а доля кислорода не более 9%. Общее изменение массы образца ИСУП при нагреве в инертной атмосфере до 900°C составило не более 13%. Потеря массы образца ИСУП 450 при таком же нагреве увеличивается больше, чем на 21%, это согласуется с данными РФС, что при отжиге на воздухе при 450°C идет

частичное окисление углеродного наноматериала с увеличением содержания кислородсодержащих функциональных групп на поверхности.

На рисунке 5.6 представлены кривые термогравиметрии ТГ и дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК исходного и отожженного образцов углерода в токе воздуха. На кривых ДСК как исходного, так и отожженного при 450°C наблюдается большой сложный экзотермический пик, который создан суперпозицией нескольких пиков. На кривой ДСК ИСУП имеется несколько участков окисления углерода: начинается сгорание фазы углерода при температуре выше 400°C, затем наблюдается пик на 515°C, затем начинает выгорать третья фаза при 566.6°C, что также свидетельствует о наличии трех аллотропных модификаций углерода в составе композита ИСУП. На ДСК кривой образца, отожженного при 450°C, имеется большой, сильно растянутый по оси температур пик, окисление углерода начинается с более высокой температуры, с максимумом на 621.9°C. Небольшое уменьшение массы вплоть до температуры 100°C на первом участке связано с десорбцией воды, которая, как правило, адсорбирована на всех углеродных наноматериалах, и функциональных групп, содержащих кислород, а затем происходит резкое уменьшение массы обоих образцов, причем уменьшение массы на первично отожженном при 450°C образце достигает 98%, в то время как на исходном 92%. Отсутствие пика при температуре порядка 350 – 380°C свидетельствует об отсутствии аморфного углерода [126].

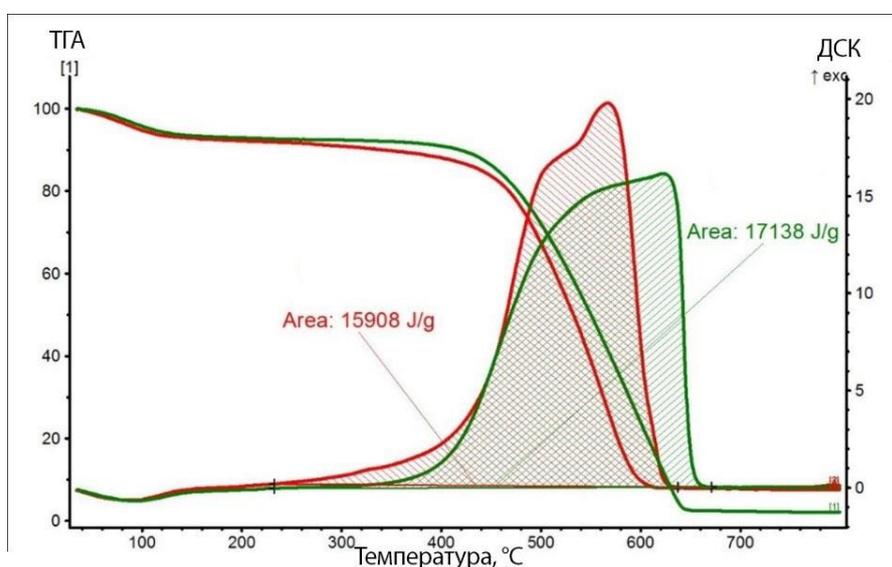


Рисунок 5.6 – Кривые термогравиметрии ТГ и дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК образцов ИСУП (красная кривая) и ИСУП 450 (зеленая кривая) в токе воздуха

По полученным нами данным РФА, фотоэлектронной спектроскопии известно, что при отжиге ИСУП до 450°C происходит уменьшение количества sp^3 гибридного углерода, это приводит к изменению вида ДСК кривой.

Предполагалось, что карбин – термодинамически устойчивая фаза углерода в широком ряду давлений при температурах вплоть до 2300 – 3500°C [132]. Это было подтверждено экспериментально при синтезе карбиновых структур из углеродных нанотрубок при нагреве их до температуры выше 220°C до 900 °C [133], при этом вплоть до температуры 530°C происходит увеличение длины карбиновых цепочек, а затем длина цепочек уменьшается. В другой работе карбин синтезировали в матрице наноалмазного покрытия, состоящей из смеси sp^2 и sp^3 гибридного углерода под воздействием высокомоощного синхротронного излучения [134].

Поэтому заключение о том, что углерод в sp аллотропной модификации является более термостойким и окисляется после полного окисления sp^2 и sp^3 гибридного углерода, как это наблюдается в эксперименте, является обоснованным.

Известно, что температура горения углеродных наноматериалов сильно связана с площадью поверхности. Так, углеродный криогель, состоящий из смеси sp^2 и sp^3 гибридного углерода, с площадью поверхности 588 м²/г, полностью сгорает в кислородсодержащей атмосфере при 500°C [135]. Площадь поверхности ИСУП составляет 547 м²/г, а ИСУП 450 – 761 м²/г, при этом процесс горения заканчивается при гораздо более высоких температурах – 620 и 660°C, соответственно. Следовательно, ИСУП обладает более высокой термической стойкостью по сравнению с другими углеродными наноматериалами, которые имеют аналогичные величины площадей поверхности, что может быть связано с высоким содержанием sp аллотропной модификации углерода в них.

Энтальпии сгорания закономерно увеличиваются с увеличением площади поверхности ИСУП: для ИСУП составляет 15.908 кДж/г, а для ИСУП 450 – 17.138 кДж/г. Кроме того, известно, что температура окончания окисления также зависит от площади поверхности, увеличиваясь пропорционально площади поверхности углеродного наноматериала, что прослеживается и для ИСУП, а также содержанию в нем sp гибридного углерода.

Заключение к главе 5.

1. Рентгеновские фотоэлектронно-спектроскопические исследования показали, что отжиг ИСУП на воздухе до температуры 450°C приводит к уменьшению содержания sp^3 гибридного углерода, при этом площадь поверхности возрастает до 761 м²/г. Визуально это проявляется в «сплющивании» хлопьев углерода на СЭМ изображениях.

После отжига при 500°C пленка теряет развитую иерархическую структуру, что связано, прежде всего, с уменьшением содержания sp^3 гибридного углерода по сравнению с отожженными при более низких температурах.

2. Эксперименты ТГ/ДСК показывают, что потеря массы ИСУП в токе очищенного аргона обусловлена удалением с поверхности углерода кислородсодержащих функциональных групп, таких как C–O, C=O, O–C=O, количество которых ожидается увеличиваться в ИСУП после отжига на воздухе при 450°C.

3. Температура полного сгорания ИСУП под потоком воздуха значительно выше, чем температура полного сгорания для других углеродных наноматериалов с аналогичной удельной поверхностью, что может быть связано с высоким содержанием sp гибридного углерода в пленке. Это указывает на то, что термостабильность ИСУП намного выше по сравнению с другими углеродными наноматериалами, имеющими аналогичную площадь поверхности и не содержащими sp гибридный углерод.

ГЛАВА 6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ХРОМА (VI) В НЕЙТРАЛЬНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

Загрязнение грунтовых вод ионами тяжелых металлов, таких как Cr (VI), является большой проблемой в регионах с ограниченным доступом к чистой питьевой воде. Поэтому в последнее время проведены многочисленные исследования по поиску возможных адсорбентов, которые позволят удалять из природной среды ионы тяжелых металлов, особенно, по удалению высоко канцерогенного и мутагенного шестивалентного хрома. Токсичность хрома даже в следовых количествах выражается в изменении иммунологической реакции организма, снижении репаративных процессов в клетках, ингибировании ферментов, поражении печени, нарушении процессов биологического окисления [136].

Традиционно очистка от ионов Cr (VI) производится реагентным методом, который заключается в восстановлении ионов Cr (VI) до Cr (III) в кислой среде в присутствии реагентов – восстановителей и с дальнейшим подщелачиванием, при котором происходит образование Cr(OH)₃, который выпадает в осадок. К более современным методам относятся селективный мембранный метод [137], ионный обмен [138, 139] и адсорбция [140]. В качестве перспективных адсорбентов ионов тяжелых металлов предлагается использование таких материалов как цеолиты [141], активированные углеродные волокна [142], каолиновые нанотрубки [143], наночастицы железной окалины Fe₃O₄ [144], нанокомпозиты на основе хитозана [145], восстановленный оксид графена, декорированный наночастицами оксида цинка ZnO [146], адсорбенты из листьев масличной пальмы [147], наноалмазы [148], и полимерные композиты, состоящие из многослойных углеродных нанотрубок, с частицами полиэтиленimina [149].

Для доочистки, а также при малом содержании загрязняющих веществ, используют сорбционные методы. В качестве сорбентов применяют натуральные и синтезированные материалы определенной пористости и содержащие на своей поверхности активные функциональные группы [140, 150].

Активированные углеродные волокна, полученные на основе гидрата целлюлозы, содержат, в основном, карбонильные и карбоксильные функциональные группы, которые обуславливают их склонность к ионному обмену. Ионный обмен осуществляется в полной мере тогда, когда активные группы сорбента и сорбата находятся в диссоциированной форме.

В основном, используемые материалы либо хорошо восстанавливают ионы Cr (VI) в кислых средах, либо хорошо адсорбируют их на своей поверхности. Очевидно, что хорошим решением было бы создание такого реагента, который бы сочетал в себе оба этих свойства – одновременное восстановление до трехвалентного состояния и высокую степень адсорбции в нейтральной среде, что не требовало бы дальнейшей нейтрализации.

Синтез углеродных композиционных материалов с углеродом в различных аллотропных модификациях в настоящее время проводится различными группами исследователей. Помимо синтеза графена, в том числе функционализированного различными допантами, такими, как азот, бор, сера, фтор или органическими группами [151], разрабатываются гибриды sp^2/sp^3 или sp/sp^2 гибридного углерода: пористые с высокоразвитой поверхностью, которые рассматриваются как возможные электродные материалы для аккумуляторов или суперконденсаторов [152].

Существует современный подход к синтезу новых углеродных материалов, например, пористых пленок. Основная идея заключается в формировании пористых углеродных пленок, имеющих высокоразвитую поверхность, за счет термического разложения органических продуктов. В некоторых случаях химическую обработку (например, растворами щелочей) проводили с последующим нагревом полупродукта при температуре от 200°C до 1100°C [47].

В данном разделе диссертационной работы для восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома были впервые использованы иерархически структурированные углеродные пленки, обладающие неизоморфной структурой – с развитой кристаллической стороной, при этом вторая сторона остается гладкой, синтезированные при взаимодействии глюкозы с расплавленным магнием под слоем расплавленных солей. Синтез и аттестация таких пленок представлена подробно в главе 3.

Целью данного исследования было изучение возможности использования ИСУП для процессов восстановления ионов Cr (VI) и адсорбции ионов Cr (III) в нейтральной среде, а также сравнение свойств ИСУП с восстановительными и адсорбционными свойствами промышленно произведенного графена.

Восстановительные и сорбционные свойства ИСУП и графена изучали в статическом режиме при комнатной температуре. В качестве модельных были приготовлены 0.01 М; 0.05 М; 0.1 М и 0.2 М растворы $K_2Cr_2O_7$ с рН=7. К 10 мл раствора бихромата калия добавляли навески углеродных пленок и графена в количестве 0.1, 0.2 и 0.5 г.

Для сравнения восстановительных и сорбционных свойств был использован промышленно произведенный графен фирмы VT Corp Generique Nano PVT Ltd., (Индия). По приведенным производителем данным [159] толщина графена составляет 1.6 нм, при этом

20% существует в виде монослоя, 20% в виде двуслойного графена, а 60% – в виде трехслойного графена. Положения КР полос соответствуют D 1351.7 см^{-1} , G 1581.3 см^{-1} , 2D 2697.2 см^{-1} . Соотношения пиков I_{2D}/I_G равно 1.7054 и $I_D/I_G = 0.85$, что говорит о формировании достаточно дефектного трехслойного графена. Определенная производителем методом БЭТ удельная поверхность мала и составляет $161\text{ м}^2/\text{г}$. Произведенный VT Corp графен практически не содержит на своей поверхности карбоксильных групп.

При проведении исследований навески иерархически структурированного углерода (ИСУП) и графена добавляли к раствору бихромата калия ($\text{pH}=7$). После взаимодействия углеродные порошки отфильтровывали от раствора и исследовали структуру и состав как углеродных материалов, так и концентрацию шестивалентного хрома в растворе после взаимодействия.

Показано, что восстановление ионов шестивалентного хрома на поверхности как 0.1, так и 0.2 г ИСУП происходит за секунды, причем восстановление хрома в 0.1 М растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ происходит на 100%, цвет раствора при этом изменяется на зеленый и не происходит образование и выпадение осадка в виде соединений трехвалентного хрома, таких, как оксид хрома Cr_2O_3 или гидроксид хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ни в растворе, ни на поверхности ИСУП. Следовательно, Cr (III) присутствует в растворе в виде устойчивых аквакомплексов.

На поверхности графена фирмы VT Corp ионы шестивалентного хрома в нейтральной среде не восстанавливаются и не сорбируются при выдержке в течение 1 недели, общая концентрация ионов хрома в растворе до и после взаимодействия с графеном остается постоянной, это было показано предварительными данными. Поэтому все дальнейшие исследования было решено проводить только с использованием ИСУП в нейтральной среде.

6.1 Исследование восстановления ионов шестивалентного хрома и адсорбции ионов трехвалентного хрома на ИСУП в нейтральных водных растворах

Восстановительные и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов изучали в статическом режиме при комнатной температуре (20°C) из водных растворов дихромата калия с концентрацией от 0.01 до 0.2 М без перемешивания.

Во время эксперимента навески иерархически структурированного углерода (ИСУП) добавляли к 10 мл 0.01 М; 0.05 М; 0.1 М, 0.2 и 1 М растворы дихромата калия ($\text{pH} = 7$). Общую концентрацию ионов хрома в растворе до и после взаимодействия с углеродным материалом определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Содержание шестивалентного хрома в растворе определяли титрованием солью Мора. Содержание трехвалентного хрома

рассчитывали путем вычитания количества шестивалентного хрома из общего количества хрома, определенного спектрометрическим методом. После взаимодействия с ИСУП концентрация общего хрома во всех растворах снижалась по сравнению с концентрацией хрома в исходном растворе.

Эксперименты первоначально проводились для определения степени очистки растворов, содержащих ионы Cr (VI), в зависимости от времени взаимодействия с углеродным материалом. Фотографии результатов восстановления шестивалентного хрома на поверхности ИСУП представлены на рисунке 6.1. Установлено, что восстановление ионов шестивалентного хрома на поверхности ИСУП разной массы происходит мгновенно и количество восстановленных и адсорбированных форм хрома не зависит от времени взаимодействия.



Рисунок 6.1 – Оптическая фотография бюкса с ИСУП через 0.1 сек после взаимодействия с 1 М (а) и 0.1 М (б) раствором $K_2Cr_2O_7$ в нейтральной среде

Затем были проведены эксперименты по определению степени восстановления растворов, содержащих ионы $Cr_2O_7^{2-}$, в зависимости от массы навески углеродных материалов ИСУП. По конечной (C_f) и начальной (C_i) концентрации ионов Cr^{6+} (мг/мл) в растворе степень восстановления (R) определили по формуле (6.1):

$$R = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100\%, \quad (6.1).$$

Количество адсорбированных ионов рассчитывали по разнице общего содержания ионов хрома в растворах до и после сорбции. Величину адсорбции (мг /г) рассчитывали по формуле (6.2):

$$a = \frac{c_i - c_f}{m} \times V, \quad (6.2),$$

где C_f – конечная и C_i – начальная концентрации ионов хрома, мг/мл; m – масса сорбента, г; V – объем анализируемого раствора, мл.

Ионы бихромата в 0.2 М растворе $K_2Cr_2O_7$ восстанавливаются на 61% и 55%, когда масса навески ИСУП составляет 0.2 г и 0.1 г, соответственно. Цвет раствора становится коричневатозеленым (рис. 6.1.а). Примечательно, что хром в более разбавленных по ионам шестивалентного хрома растворах, а именно, 0.05 М и 0.1 М растворе $K_2Cr_2O_7$ подвергается 100% восстановлению на поверхности 0.5 г ИСУП (Рисунок 6.1 б), в результате чего цвет раствора меняется на зеленый без образования осадка $Cr(OH)_3$, следовательно, ионы трехвалентного хрома Cr^{3+} существует в растворе в виде стабильных аквакомплексов.

Кинетическое исследование не могло быть проведено, потому что восстановление происходит в первые секунды взаимодействия, а увеличение времени взаимодействия не приводит к увеличению количества ионов Cr^{3+} как в растворе, так и на поверхности ИСУП. Так как в растворе бихромата калия во всем концентрационном диапазоне после взаимодействия с ИСУП не выпадали ионы хрома в виде осадков, был сделан вывод, что после восстановления ионов шестивалентного хрома ионы трехвалентного хрома адсорбируются на поверхности ИСУП, что и было подтверждено в дальнейшем при исследовании методами СЭМ, микрорентгеноспектрального анализа и РФЭС. Так как восстановление и адсорбция ионов хрома происходит очень быстро, не было проведено исследование влияния температуры на восстановление ионов бихромата и адсорбцию трехвалентных ионов хрома.

Таким образом, на поверхности ИСУП, содержащих многочисленные активные карбонильные и карбоксильные группы, как это было показано в главе 3, ионы бихромата очень быстро восстанавливаются до трехвалентного состояния в нейтральной среде. Полнота этого восстановления зависит от начальной концентрации бихромат-ионов и массы навески наноструктурированного углерода ИСУП.

Результаты химического анализа показывают, что общая концентрация ионов хрома в растворе существенно снижается, вероятно, вследствие сорбции на поверхности ИСУП.

Изотерма (рисунок 6.2.б) представляет собой тип изотерм, характерный для полимолекулярной адсорбции на пористых адсорбентах. Такие изотермы обычно являются результатом обмена между функциональными группами сорбента и адсорбированными ионами. Адсорбция ионов трехвалентного хрома следует за восстановлением бихромат-ионов. Восстановление ионов бихромата до трехвалентного хрома происходит за счет окисления ИСУП с образованием большего количества карбонильных и карбоксильных групп.

Адсорбционная емкость композита ИСУП высока и, в зависимости от концентрации исходного бихромата, достигает 111 мг/г (Рисунок 6.2.б), что намного выше, чем у

большинства углеродных волокон, углеродных наноматериалов и оксидных сорбентов [160 – 166], которые используются в качестве адсорбентов в настоящее время (Таблица 6.1).

Удельная поверхность и степень окисления углеродных наноматериалов существенно влияют на полноту и скорость восстановления ионов бихромата в нейтральной среде, как было показано во многих предыдущих работах [145, 155].

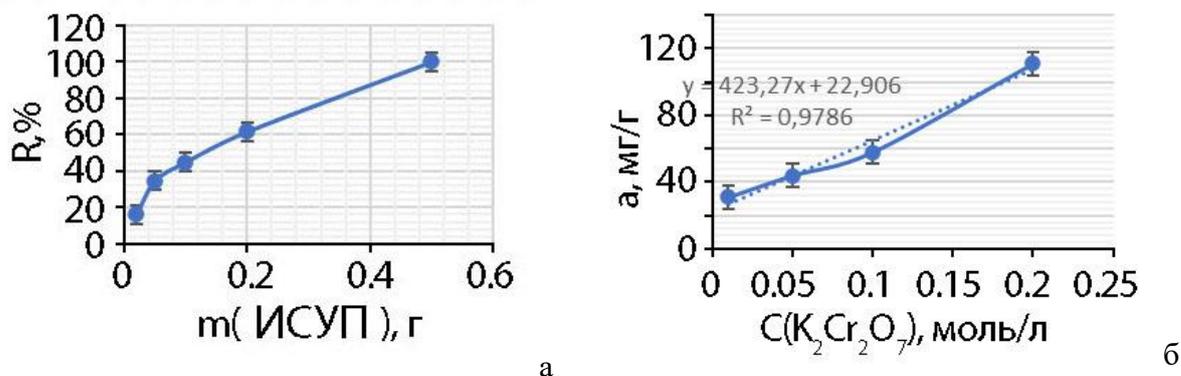


Рисунок 6.2 – Зависимость степени восстановления (а) с от массы ИСУП и адсорбционной емкости ИСУП (б) в растворах с различными концентрациями $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Удельная поверхность пленок ИСУП составляет $547 \text{ м}^2/\text{г}$, а доля окисленного углерода в нем составляет всего 17% – это очень низкая величина для углеродного наноматериала, поэтому композиты ИСУП демонстрируют одновременно высокое сродство к восстановлению и сорбции.

Проведено сравнение адсорбционных свойств ИСУП с оксидом графена и углеродными нанотрубками, а также другими углеродными наноматериалами, наиболее близкими по аллотропному и химическому составу по литературным данным [156 – 161] (Таблица 6.1). Однако основные исследования адсорбции шестивалентного хрома были выполнены авторами в очень разбавленных кислых растворах дихромата калия в кислых и сильно кислых средах при pH 4 или ниже.

Наиболее значительным преимуществом применения ИСУП является возможность проведения процесса восстановления/адсорбции при pH 7 без необходимости добавления кислоты с последующей нейтрализацией образующихся сточных вод. Адсорбционная способность известных углеродных наноматериалов ионов хрома на различных углеродных наноматериалах сравнивается с данными адсорбции ИСУП в таблице 6.1.

Таким образом, восстановление бихромат-ионов и последующая адсорбция ионов трехвалентного хрома успешно протекают даже в нейтральных средах на поверхности пленок ИСУП. Полнота восстановления и сорбции зависит только от массы навески ИСУП, а не от pH, температуры или времени выдержки. Значения адсорбции, рассчитанные по формуле (6.2) и из рентгеновских энергодисперсионных спектров, хорошо согласуются

между собой, что свидетельствует о высокой степени адсорбции ионов трехвалентного хрома иерархически структурированными углеродными пленками.

Таблица 6.1 – Адсорбция бихромат-ионов различными углеродными адсорбентами

Название углеродного наноматериала	pH	Адсорбционная способность, мг·г ⁻¹	Ссылки
Оксид графена (GO)	4	1.222	156
Многослойные углеродные нанотрубки (MCNT)	2	4.0	157
MCNT	2.8	2.5	157
MCNT	4.4	1.5	157
Ионная жидкость – хитозан – оксид графена (IL – CS – GO)	7	75	158
Ионная жидкость – хитозан – оксид графена (IL – CS – GO)	3	145.35	158
Хитозан – оксид графена (CS – GO)	2	104.16	159
Пленка <i>Spirulina</i> sp.	2	43.2	160
Переработанная газетная бумага	3	59.88	161
ИСУП	7	111	Диссертация

6.2 Исследование состава и энергетического состояния ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором K₂Cr₂O₇ методами СЭМ и РФЭС

ИСУП после выдержки в 0.1М растворе бихромата калия были изучены при помощи электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Как видно из микрофотографий (рисунки 6.3а, 6.3в), внешний вид пленок после выдержки в растворе бихромата калия не изменился, она сохранила свою уникальную структуру: развитая иерархически структурированная с одной стороны и гладкая – с другой стороны. На поверхности пленок не обнаружены кристаллы солей или оксидов хрома, что

подтверждает наше предположение о существовании ионов Cr^{3+} в растворе и на поверхности углеродной пленки в виде устойчивых аквакомплексов.

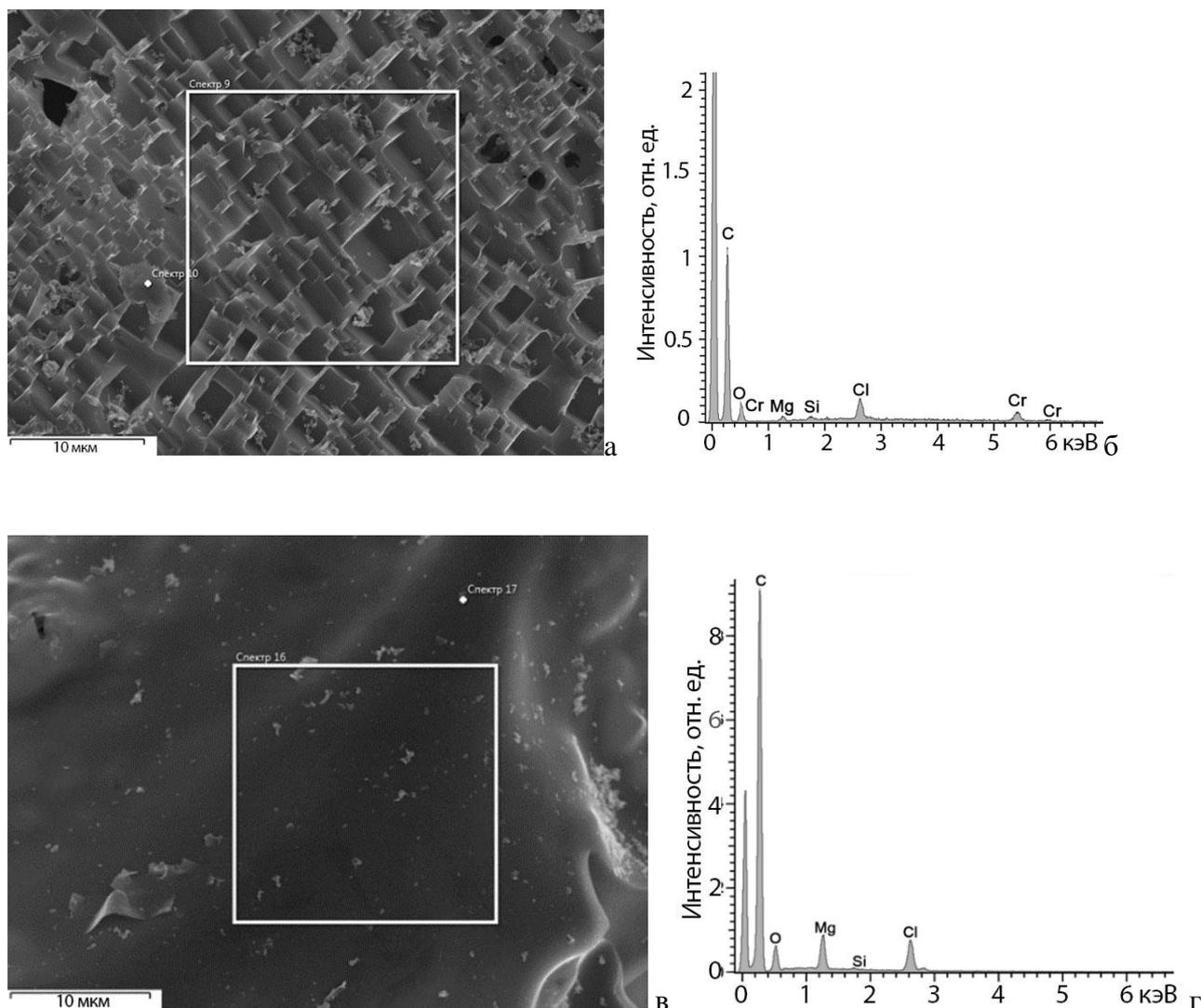


Рисунок 6.3 – Изображение во вторичных электронах (а) и рентгеновский энергодисперсионный спектр (б) развитой стороны ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; изображение во вторичных электронах (в) и рентгеновский энергодисперсионный спектр (г) гладкой стороны ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Энергодисперсионные спектры существенно отличаются на развитой и гладкой сторонах. На поверхности развитой стороны содержится от 3 до 5 ат. % хрома (или от 11 до 18 мас. %), в то время как на гладкой стороне хром не был обнаружен. Можно сделать вывод о том, что хром адсорбируется только на иерархически структурированной развитой поверхности, причем, в достаточно больших количествах.

Таблица 6.2 – Химический состав развитой (1) и гладкой сторон (2) ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$ по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа

Наименование	Развитая сторона	Гладкая сторона
	Мас. %	Мас. %
C	67.82	81.82
O	5.55	7.40
Mg	0.81	3.58
Si	0.46	0.15
Cl	6.63	7.05
Cr	18.73	–
Итого	100.00	100.00

На обзорном фотоэлектронном спектре ИСУП (Рисунок 6.4) после выдержки в растворе бихромата калия наблюдаются пики C 1s, O 1s и Cr 2p. В следовых количествах обнаруживаются кремний Si, хлор Cl и азот N. Причем, содержание кислорода в пленке увеличивается с 9% для исходной пленки до 17% для пленки после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$, т.е., как и следовало ожидать, углеродная пленка окислилась, в то время как шестивалентный хром восстановился.

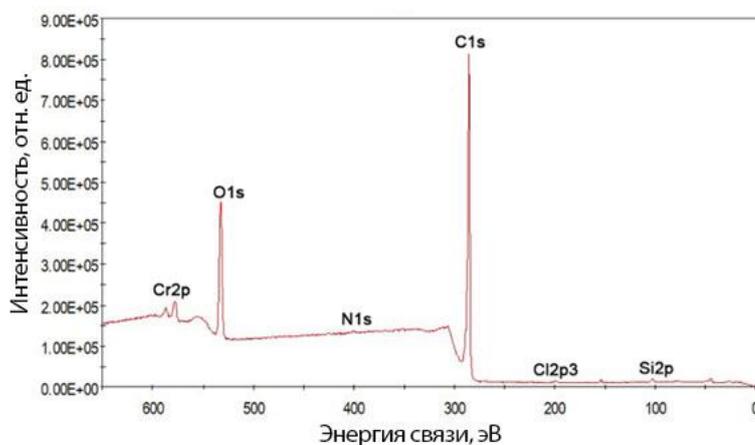


Рисунок 6.4 – Обзорный спектр ИСУП после восстановления и адсорбции ионов хрома

Таблица 6.3 – Элементный состав и количественная оценка обзорного спектра РФЭС ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн. ед.	FWHM эВ	Атомные %
Si2p	102.47	9225.92	1.94	0.76
Cl2p3	199.08	4372.45	3.72	0.39
C1s	285.06	755594.92	2.24	80.20
N1s	400.17	7043.51	2.24	0.48
O1s	532.51	327159.57	2.98	17.03
Cr2p	577.69	46342.84	3.67	1.15

Для более точного определения энергетического состояния элементов, входящих в пленку, были сняты спектры высокого разрешения для основных элементов в провзаимодействовавшей с ионами бихромата пленке (Рисунок 6.5). Спектр углерода, также, как и у исходной пленки, можно разложить на составляющие: sp , sp^2 и sp^3 гибридизации и карбонильную $C=O$, а также карбоксильную группы $C-OOH$. При этом доля sp гибридизованного углерода остается постоянной, а доля sp^2 гибридизованного углерода уменьшается с 39 % до 20%, доля sp^3 гибридизованного углерода уменьшается с 20 до 14%, а доля окисленного углерода с образованием карбонильных и карбоксильных групп увеличивается до 34% (таблица 6.4).

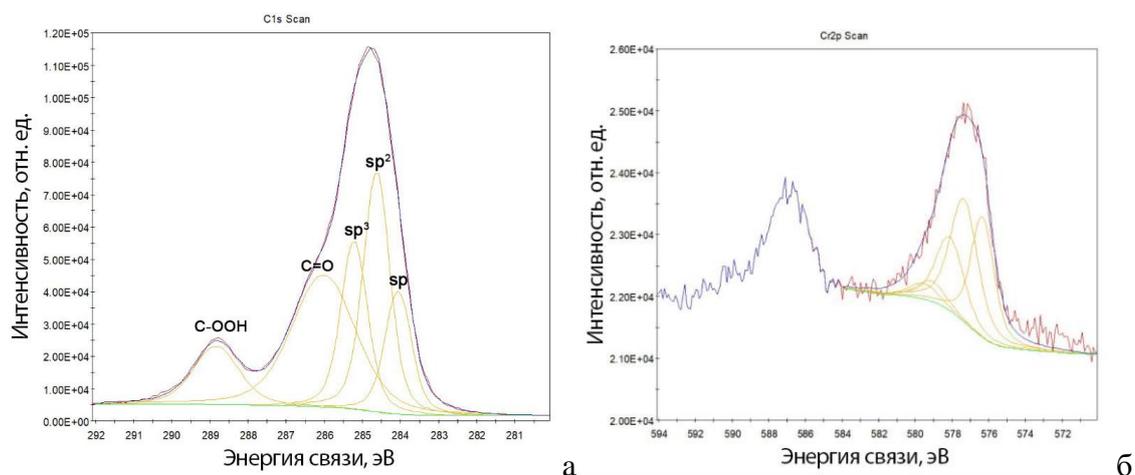


Рисунок 6.5 – РФЭС спектры высокого разрешения углерода C1s (а) и хрома Cr2p (б) ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

Таблица 6.4. – Элементный состав и количественная оценка спектра РФЭС высокого разрешения 1s C ИСУП после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Si2p	101.99	1896.11	1.27	0.77
Si2p	102.9	676.56	1.27	0.28
C1s sp	284.06	38091.12	0.83	10.14
C1s sp^2	284.63	74309.57	0.83	19.8
C1s sp^3	285.22	52099.12	0.83	13.89
C1s $C=O$	286.01	40859.8	1.98	25.93
C1s $C-OOH$	288.84	18018.04	1.42	8.21
O1s	530.16	1529.97	1.22	0.24
O1s	531.98	49480.69	1.56	10.15
O1s	533.36	42051.21	1.77	9.82
Cr2p3 Cr(III)	576.34	1943.82	1.5	0.16
Cr2p3 Cr(III)	577.35	1982.69	1.8	0.2
Cr2p3 Cr(III)	578.13	1185.25	1.8	0.12
Cr2p3 Cr(III)	579.13	325.6	1.8	0.03
Cr2p3 Cr(III)	579.54	25.77	1.8	0.03

Деконволюция (разложение) спектра Cr2p показывает только присутствие пиков энергии Cr (III), что подтверждает, что наблюдается полное восстановление ионов шестивалентного хрома до трехвалентного состояния в нейтральной среде. Никаких пиков, соответствующих шестивалентному хрому, при самом тщательном исследовании получено не было. Углерод окисляется с образованием большого количества карбонильных (до 26%) и карбоксильных групп (до 6%).

Приведенные рентгеновские фотоэлектронные спектры показывают, что функционализация поверхности ИСУП многочисленными кислородсодержащими группами позволяет осуществлять восстановление ионов бихромата до ионов трехвалентного хрома в нейтральной среде за счет дальнейшего окисления поверхности ИСУП – количество окисленного углерода при этом увеличивается в 2 раза.

Заключение к главе 6

1. Пленки иерархически структурированного углерода, синтезированные из глюкозы в расплавленных солях на магнии, демонстрируют 100% эффективность восстановления ионов шестивалентного хрома в нейтральной среде. Количество ионов хрома, восстановленных в трехвалентное состояние, зависит от содержания карбонильных и карбоксильных групп на поверхности углеродных пленок. Восстановленные ИСУП ионы Cr³⁺ существует в растворе в виде устойчивых аквакомплексов и адсорбируются на развитой стороне ИСУП.

2. Восстановление бихромат-ионов Cr₂O₇²⁻ и адсорбция ионов Cr³⁺ на поверхности ИСУП не зависит от температуры и времени взаимодействия. Адсорбционная способность ИСУП высока и в зависимости от концентрации исходного бихромата достигает 111 мг/г при pH 7, что значительно выше, чем у большинства углеродных волокон, углеродных наноматериалов и известных оксидных сорбентов.

3. Пленки ИСУП могут быть использованы для создания эффективных фильтров для одностадийной очистки и сорбции ионов хрома в нейтральной среде сточных вод, что позволяет не использовать дополнительные реагенты для подкисления и последующей нейтрализации, как это обычно бывает с традиционными углеродными сорбентами в фильтрах.

ГЛАВА 7. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА (VII) И ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ НАТРИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Загрязнение грунтовых вод ионами тяжелых металлов, таких как Mn (VII), Cr (VI), As (V), Pb (II) и других является большой проблемой в регионах с ограниченным доступом к чистой питьевой воде. В последнее время проведены многочисленные исследования по поиску возможных адсорбентов, которые позволят удалять из природной среды ионы тяжелых металлов, в том числе, по удалению высоко канцерогенного и мутагенного семивалентного марганца [162].

Для очистки сточных вод от Mn (VII) можно использовать различные восстановители и адсорбенты, которые позволят восстанавливать Mn (VII) в MnO₂ или Mn (II) в зависимости от кислотности среды и адсорбировать восстановленную форму марганца на своей поверхности. В качестве перспективных восстановителей и адсорбентов ионов семивалентного марганца предлагается использование как функциональных гибридных наноматериалов – сульфид молибдена MoS₂ [163], мезопористый оксид кремния [164], композит диатомит/MCM-41 [165], семена *Foeniculum vulgare* [166], так и природных адсорбентов. В том числе, на основе различных аллотропных модификаций углерода, в основном в виде sp² гибридизированного углерода – графена, оксида графена или восстановленного оксида графена, а также углеродных нанотрубок, обладающих высокой удельной поверхностью и высокими адсорбционными свойствами [167 – 169]. Одновременно с очисткой загрязненных вод в настоящее время осуществляют синтез гибридного композиционного материала на основе графена или его оксида с диоксидом марганца, либо марганцевой шпинелью [170].

Таким образом, задача одновременно осуществить очистку сточных вод от токсичных загрязнений в виде перманганата калия (натрия) в нейтральной среде дешевым углеродным наноматериалом с высокой удельной поверхностью и восстановительной и адсорбционной способностью и синтезировать композиционные материалы на основе углерода с образованным на их поверхности кристаллов диоксида марганца либо его шпинели, которые могут найти применение в качестве катодного материала в химических источниках тока [171], перспективного адсорбционного материала для выделения ионов тяжелых поливалентных и редкоземельных металлов из водных растворов [172], а также органических загрязнителей [173] представляется крайне привлекательной.

Одними из основных методов синтеза подобных композиционных материалов являются восстановление перманганата калия или лития в кислой среде с образованием на поверхности углеродных композитов «углерод – диоксид марганца, либо марганцевая шпинель» [174], смешение диоксида марганца, либо перманганата с органическим прекурсором и последующим отжигом [175, 176], электроосаждение из водных растворов на углеродные нанотрубки [177], тщательное смешение шпинели с углеродным наноматериалом в органической среде [171], радикальная полимеризация в водной суспензии шпинели [178], гидротермальный синтез [179].

Предварительными исследованиями были получены гибридные композиты ИСУП – калий-марганцевая шпинель при взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки с водным раствором перманганата калия при нейтральном значении pH 7 [180].

В данном исследовании проведены синтез и аттестация нанокompозитов «ИСУП – диоксид марганца или натрий-марганцевая шпинель» при прямом химическом восстановлении перманганата натрия на поверхности иерархически структурированных углеродных пленок с осаждением нанокристаллов диоксида марганца или натрий-марганцевой шпинели в зависимости от pH среды, концентрации перманганата натрия и температуры взаимодействия, а также определено валентное состояние марганца в композитных углерод – оксидных материалах и исследовано влияние pH на полноту восстановления и адсорбции иона перманганата на поверхности ИСУП.

В данной главе в качестве основного объекта исследования были использованы иерархически структурированные углеродные пленки, синтезированные при взаимодействии глюкозы с расплавленным магнием под слоем расплавленных солей. Проведено сравнение восстановительных и адсорбционных свойств ИСУП, синтезированных на магнии, со свойствами термически восстановленного оксида графена (ТВОГ) и промышленно произведенного графена фирмы BT Corp Generique Nano PVT Ltd., (Индия), который был ранее использован в главе 6 для оценки восстановления и адсорбции на нем бихромат-ионов в нейтральной среде. Исследование восстановительных и адсорбционных свойств графена фирмы BT Corp Generique Nano PVT Ltd., (Индия) также проводили при взаимодействии с раствором перманганата натрия в нейтральной среде.

Термически восстановленный оксид графена марки ВОГ-Б1 был произведен фирмой «Конгран» при Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (г. Москва, Россия). Удельная поверхность, определенная методом БЭТ, составляет 180 м²/г. Раман спектр включения также характеризуется наличием D связи 1347 см⁻¹, G связи 1598 см⁻¹, соотношение высот полос H_D/H_G составляет 0.61, при этом из-за большой ширины пика D

соотношение интенсивностей пиков I_D/I_G равно 1.32, что указывает на высокую степень дефектности и разупорядоченности структуры оксида графена.

Восстановление ионов перманганата и их адсорбцию на углеродные наноматериалы – графен, термически восстановленный оксид графена и ИСУП, синтезированный на магнии, – проводили в статическом режиме при комнатной температуре в нейтральной среде без дополнительного перемешивания.

Восстановительные и адсорбционные свойства ИСУП были исследованы в широком диапазоне pH – от 1 до 14 и концентраций при температурах 20 – 80°C.

Были подготовлены водные растворы от 0.01 М до 0.1 М NaMnO_4 с шагом 0.01 М. Помимо взаимодействия в нейтральной среде при pH 7 были проведены исследования взаимодействия ИСУП с подкисленным до pH 1 – 6 добавлением соляной кислоты и подщелоченным добавлением гидроксида натрия до pH 8 – 14 раствором перманганата натрия. Навески ИСУП в количествах 0.2 г добавляли к 20 мл раствора перманганата натрия различной концентрации и при различных pH. Время взаимодействия углеродной пленки с растворами перманганата натрия при комнатной температуре составляло 168 ч (7 суток). Влияние температуры на процесс адсорбции изучали при выдержке в течение 2 ч при температурах 20, 40, 60 и 80°C.

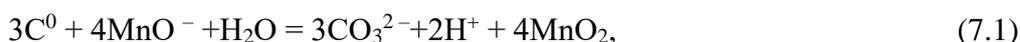
Немедленно после синтеза и адсорбции ионов марганца углеродные пленки исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3 и ЭДС спектрометра Inca Energy 250. КР спектры были записаны с помощью спектрометра Renishaw U-1000, соединенного с Leica DML микроскопом. Ar^+ лазер с длиной волны 532 cm^{-1} и мощностью 20 мВт использовали в качестве источника возбуждения. Диаметр пятна составлял 1 мкм. Удельная поверхность ИСУП до и после взаимодействия с раствором перманганата натрия была определена методом БЭТ при помощи прибора SORBI N 4.1 (Мета, РФ).

Исследование поверхности углеродных пленок и углеродно-оксидных композитов было проведено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на РФЭ спектрометре K Alpha XPS System, ThermoFisherScientific.

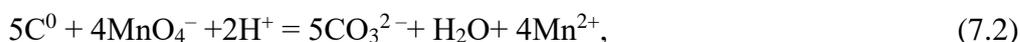
Концентрацию марганца и натрия в растворе до и после восстановления и сорбции определяли при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой.

7.1 Исследование восстановительных и адсорбционных свойств углеродных наноматериалов по отношению к ионам марганца в водной среде при различных значениях pH и температурах

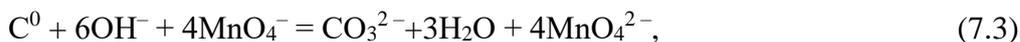
Как известно, углерод проявляет свойства восстановителя [181]. Его стандартный окислительно-восстановительный потенциал (E^0) равен +0.475 В. Поэтому при взаимодействии ионов MnO_4^- , содержащихся в растворе с углеродным наноккомпозитом, возможно протекание окислительно-восстановительных реакций по одной из нижеприведенных схем:



$$\Delta E^0 = 1.67 - 0.475 = 1.195V;$$



$$\Delta E^0 = 1.52 - 0.475 = 1.045V;$$



$$\Delta E^0 = 0.54 - 0.475 = 0.065V.$$

В соответствии со схемами окислительно-восстановительных реакций (7.1 – 7.3) при взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки с раствором перманганата натрия при различных pH возможно восстановление ионов семивалентного марганца до Mn (II), Mn (IV), Mn (VI) в зависимости от pH среды с образованием малорастворимых осадков – диоксида марганца либо марганцевой шпинели. Исходя из значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ΔE^0) для реакций образования MnO_2 и ионов Mn^{2+} , велика вероятность образования этих веществ в водном растворе при взаимодействии с углеродом, т.к. ΔE^0 для образования MnO_2 равно 1.195 В, а для ионов Mn^{2+} $\Delta E^0 = 1.045$ В. Величина ΔE^0 для реакции образования ионов MnO_4^{2-} в тех же условиях равна 0.065 В, что значительно меньше двух указанных выше значений ΔE^0 . В этой связи, можно предположить, что при протекании окислительно-восстановительных реакций будет происходить образование ионов Mn^{2+} в кислой среде и MnO_2 в нейтральной и щелочной среде с хемосорбцией кристаллов диоксида марганца (марганцевой шпинели) на углеродную пленку.

При проведении исследований во всех случаях навеску 0.2 г ИСУП добавляли к 20 мл раствора перманганата натрия. Восстановительные и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов изучали в статическом режиме без перемешивания при температурах от 20°C до 80°C из водных растворов перманганата натрия с концентрациями 0.01, 0.02, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08 и 0.1 М при pH 7 и с растворами перманганата натрия концентрацией 0.01 М в диапазоне pH от 1 до 14. После взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия

разных концентраций раствор отфильтровывали и в нем определяли содержания ионов натрия и марганца.

Количество адсорбированных ионов рассчитывали по разнице их содержания в растворах до и после сорбции. Величину адсорбции (мг/г) рассчитывали по формуле (6.2).

Первоначально эксперименты проводились с целью определения степени очистки растворов, содержащих ионы Mn (VII), в зависимости от времени обменного взаимодействия с углеродным материалом.

Затем были проведены эксперименты по определению степени восстановления растворов, содержащих ионы перманганата, в зависимости от массы навески ИСУП по формуле (6.1).

Как показано на рисунке 7.1 б, восстановление ионов MnO_4^- при комнатной температуре при нейтральном значении pH7 протекает полностью, на 100%, однако, проходит очень медленно, в течение 1 недели, т.е., 168 ч. Для ускорения процесса были проведены исследования процесса восстановления и адсорбции ионов марганца ИСУП из раствора перманганата натрия концентрацией 0.01 М в нейтральной среде при повышении температуры до 40 °С, а также 60 °С и 80°С. Уже при повышении температуры до 40°С при этом процесс восстановления и адсорбции проходил на 100% за 2 ч.

По данным химического анализа концентрации марганца и натрия в отфильтрованном растворе уменьшаются до 10^{-5} М после взаимодействия с навеской ИСУП вследствие восстановления и сорбции ионов натрия и марганца на поверхности углеродной пленки.

Количество перманганата натрия, адсорбированного в равновесии за 168 ч при температуре 25°С при pH 7 (a_e , мг/г) на поверхности 0.2 г ИСУП, в зависимости от исходной концентрации перманганата натрия представлено на рисунке 7.1д. Увеличение исходной концентрации перманганата натрия увеличивает адсорбционную емкость углеродного наноматериала.

Как видно из рисунков 7.1 д и 7.1 е, восстановление перманганата натрия и адсорбция продукта восстановления происходят прямо пропорционально концентрации перманганата натрия в водном растворе, что возможно в случае, когда по мере заполнения одних адсорбционных центров появляются другие и доступная для адсорбции поверхность увеличивается пропорционально количеству адсорбированного из раствора вещества. Изотермы, характеризующиеся линейным начальным участком, соответствуют сохранению числа адсорбционных центров в широком диапазоне концентраций вплоть до максимально возможной величины абсолютной адсорбции, что возможно при наличии у адсорбата областей с различной степенью кристалличности, а также высоком сродстве адсорбента к адсорбату и т.д.

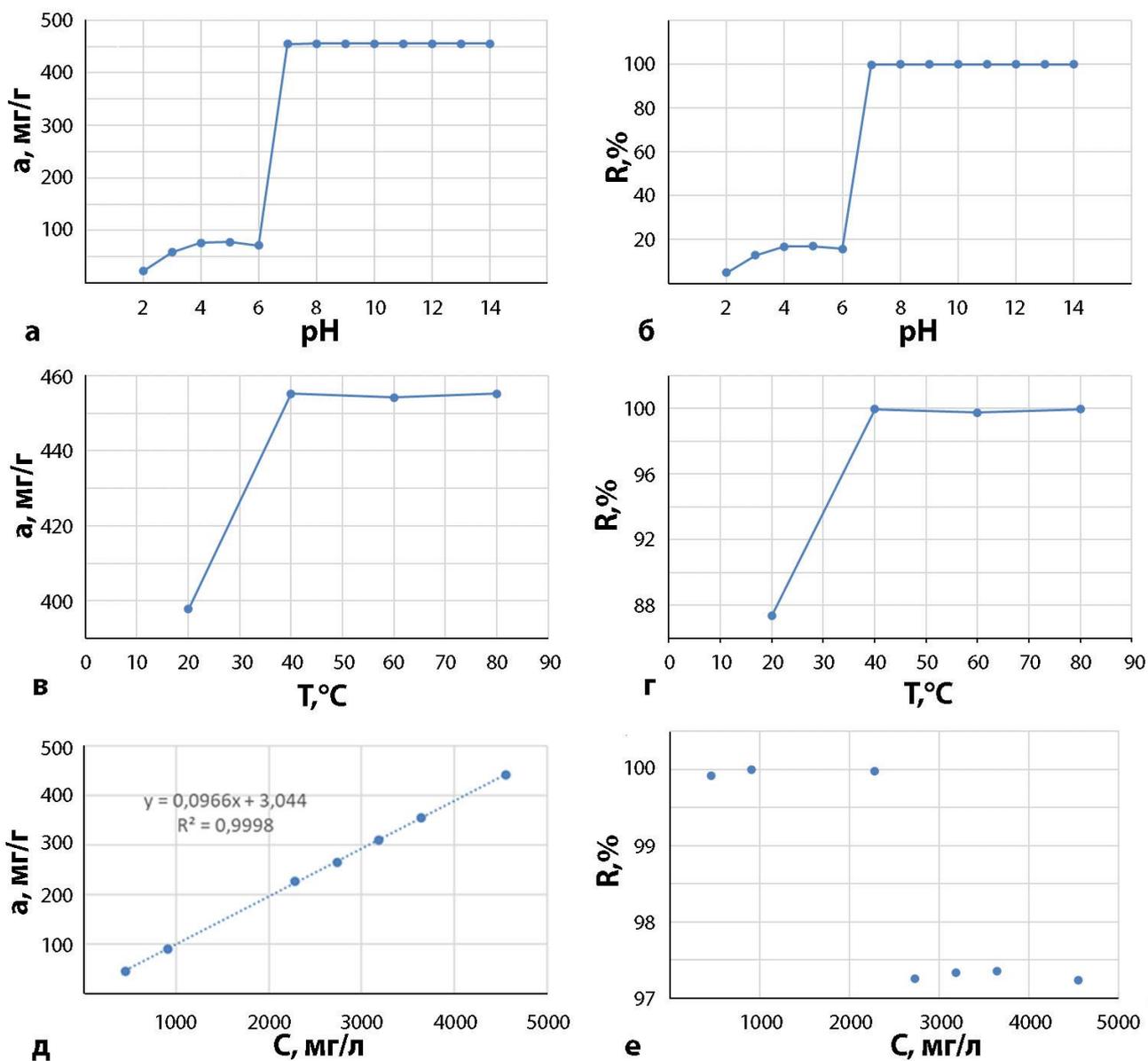


Рисунок 7.1 – Адсорбционная емкость углеродной пленки ИСУП (а, мг/г) и степень восстановления ионов MnO_4^- (R, %) после взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия в зависимости от pH (а, б), температуры (в, г) и концентрации перманганата натрия (д, е)

Так как мы проводили исследования в области невысоких концентраций перманганата натрия, кривые адсорбции не вышли на значения насыщения. Однако по кривым можно понять, что вплоть до концентрации 0.05 М имеет место стопроцентное восстановление перманганат – ионов и осаждение его диоксида либо марганцевой шпинели на поверхности углеродного адсорбента. При этом дальнейшее увеличение содержания перманганата натрия в растворе приводит к уменьшению адсорбции – до 97.5%. В этом случае адсорбционная емкость ИСУП очень велика и составляет порядка 450 мг/г адсорбента (Рисунок 7.1.д).

При исследовании влияния рН среды взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором перманганата натрия было обнаружено, что в кислых растворах при рН 1 – 6 происходит восстановление и адсорбция только примерно 10 – 20% ионов марганца, в то время как при нейтральной и щелочной рН от 7 до 14 наблюдается 100% восстановление и адсорбция ионов марганца на поверхности ИСУП (Рисунок 7.16).

Повышение температуры взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором перманганата натрия в течение 2 ч также приводит к увеличению восстановления и адсорбции ионов марганца с 87 до 100% при повышении температуры от 20 до 40°C, дальнейшее повышение температуры не приводит ни к увеличению, ни к уменьшению адсорбции (Рисунки 7.1 в и г). Следовательно, температура оказывает положительное влияние на адсорбционную и восстановительную способность ИСУП по отношению к NaMnO_4 , указывая на то, что адсорбция в данном случае является эндотермическим процессом. Повышение адсорбционной емкости при повышении температуры от 20°C до 80°C обусловлено увеличением кинетической энергии молекул и уменьшением вязкости раствора NaMnO_4 .

Таким образом, на поверхности ИСУП происходит 100% восстановление перманганат – ионов, как в нейтральной среде, так и в щелочной среде, полнота которого зависит от исходной концентрации перманганат-ионов и температуры взаимодействия, при этом достигается высокая адсорбционная емкость углеродного наноматериала, которая составляет более 450 мг/г при взаимодействии с 0.1 М раствором перманганата натрия, что является высокой величиной для углеродных адсорбционных материалов.

7.2 Исследование структуры и состава ИСУП после взаимодействия с водным раствором NaMnO_4 при различных рН, температурах и концентрациях перманганата натрия

ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия были изучены при помощи электронной микроскопии, КР спектроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Величина удельной поверхности углеродных пленок до и после взаимодействия с раствором перманганата натрия при различных рН и температурах была определена при помощи метода БЭТ.

После взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия вне зависимости от времени выдержки происходит существенное уменьшение удельной поверхности, при этом самое значительное уменьшение удельной поверхности наблюдается при взаимодействии ИСУП при рН от 1 до 6, т.е. в кислом растворе – в 20 – 30 раз, причем чем больше кислоты было добавлено, тем меньше становилась удельная поверхность пленки (Таблица 7.1). По данным кривых адсорбции (Рисунок 7.1.а, б), менее 20% перманганата натрия

восстанавливается и адсорбируется на поверхности углерода в кислых растворах. Взаимодействие ИСУП с перманганатом натрия в нейтральном и щелочном растворах также приводит к уменьшению удельной поверхности углеродных пленок – в 1.5 – 2 раза. Самая большая удельная поверхность ИСУП после взаимодействия наблюдалась при взаимодействии при рН 8 (слабо щелочной раствор) и при повышении температуры до 40°C при рН7 (Таблицы 7.1 и 7.2).

Таблица 7.1 – Полная удельная поверхность исходной ИСУП и ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия при различных рН в течение 168 ч при комнатной температуре

	Полная удельная поверхность (модель БЭТ, многоточечное измерение), м ² /г
Исходная ИСУП	564.40 ± 7.76
при рН2	20.7 ± 2.3
При рН5	31.3 ± 3.5
При рН7	315.7 ± 21.4
При рН8	458.0 ± 3.5
При рН 14	296.4 ± 11.8

Как видно из микрофотографий (Рисунок 7.2), внешний вид пленок после 10 минутной выдержки ИСУП в 0.01 М растворе перманганата натрия практически не изменился, она сохранила свою уникальную структуру: развитая иерархически структурированная с одной стороны и гладкая – с другой стороны, при этом на поверхности развитой стороны наблюдается образование многочисленных нанокристаллов.

Таблица 7.2 – Полная удельная поверхность исходной ИСУП и ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия рН 7 при различных температурах в течение 2 ч

	Полная удельная поверхность (модель БЭТ, многоточечное измерение), м ² /г
Исходная ИСУП	564.40 ± 7.76
При Т=20°C	271.7 ± 15.0
При Т=40°C	400.4 ± 3.8
При Т=60°C	321.4 ± 16.7

Из кривых восстановления – адсорбции видно, что в нейтральной и щелочной среде, начиная с 40°C, происходит 100% восстановление и адсорбция продуктов взаимодействия. Таким образом, можно предположить, что именно эти условия – взаимодействие при нейтральной и слабо щелочной pH и повышение температуры до 40 – 60°C являются оптимальными для процессов восстановления – адсорбции ионов перманганата на поверхности углерода.

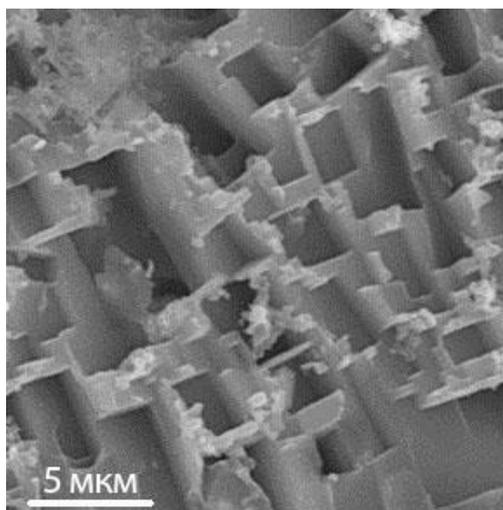
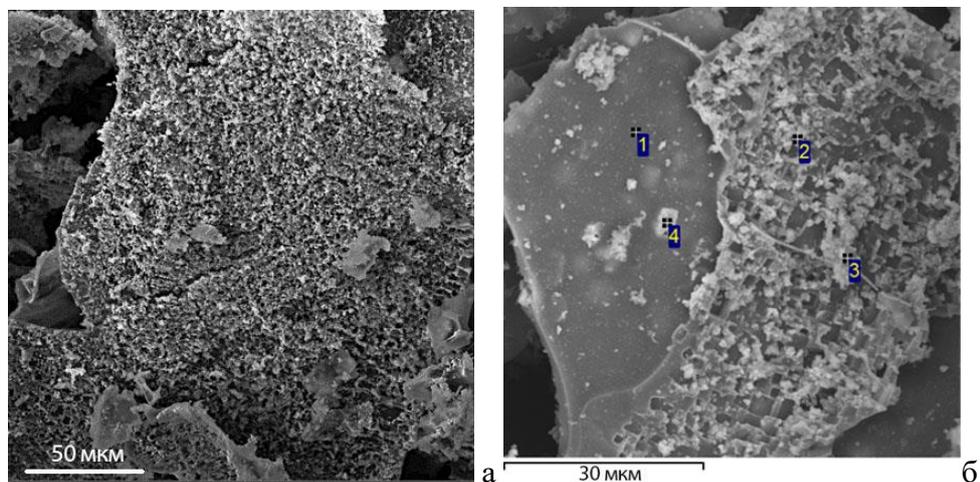


Рисунок 7.2 – Микрофотография ИСУП после 10 мин взаимодействия с раствором перманганата натрия при pH7

Увеличение концентрации перманганата натрия в растворе, а также времени выдержки ИСУП в нем приводит к многослойному формированию многочисленных кристаллов на всей развитой поверхности углеродной пленки, в то время как на гладкой стороне пленки образуются только единичные кристаллы (Рисунок 7.3). То есть, ИСУП имеет различия не только визуально (гладкая и развитая стороны) и по соотношению различных гибридизаций углерода в них, но и по реакционной способности разных сторон несмотря на то, что химический состав гладкой и развитой сторон одинаков – они состоят из одного и того же химического элемента – 100% углерода.

Приведенные в таблице из рисунка 7.3 концентрации элементов, полученные из рентгеновских энергодисперсионных спектров, снятые в различных точках поверхности, показывает, что в кристаллах как на развитой, так и на гладкой сторонах углеродной пленки наблюдается максимальное содержание марганца – до 51% и натрия – до 1%. Содержания марганца и натрия на поверхности углеродной пленки вне зоны образования кристаллов в 3 раза меньше.

На микрофотографии (Рисунок 7.3), а также на картах распределения элементов, снятых в характеристическом рентгеновском излучении, можно наблюдать, что полученный при взаимодействии ИСУП с перманганатом натрия при pH7 объект неоднороден: есть места пленки с более высоким содержанием марганца, натрия и кислорода, и есть места, где основу пленок составляет углерод (Рисунок 7.4).



Спектр	C	O	Na	Mn
1	58.26	27.50	0.59	13.78
2	35.18	37.45	0.68	26.78
3	15.73	31.96	1.02	51.25
4	30.60	33.51	0.76	34.58

Рисунок 7. 3 – Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при pH7 за 2 ч при 20°C: а – общий вид; б – электронная фотография пленки с развитой и гладкой сторон, внизу – таблица содержаний элементов (мас.%) в различных точках пленки, отмеченных на рис.7.3б

Удельная поверхность ИСУП после взаимодействия в кислой среде с перманганатом натрия уменьшается в 20 – 30 раз по сравнению с исходной углеродной пленкой по данным БЭТ анализа, на микрофотографиях (Рисунок 7.5) визуально это выражается в сглаживании ступенчатого рельефа пленок, а также в формировании неоднородной мелкозернистой структуры. Как видно из таблицы на рисунке 7.5, на поверхности углеродной пленки адсорбируется большое количество марганца, в то же время содержание кислорода не превышает нескольких процентов, а натрий не обнаруживается. Очевидно, что при взаимодействии в кислой среде с раствором перманганата натрия, пленка теряет свою иерархическую структуру, с одной из сторон высаживается восстановленный марганец, а содержание кислорода слишком мало для образования оксида марганца. Как и предполагалось, взаимодействие в кислом растворе протекает по реакции (7.2) с восстановлением до ионов двухвалентного марганца без образования на поверхности

углеродной пленки дополнительной фазы, так же как это наблюдалось при восстановлении ионов шестивалентного хрома на поверхности ИСУП (Глава 6).

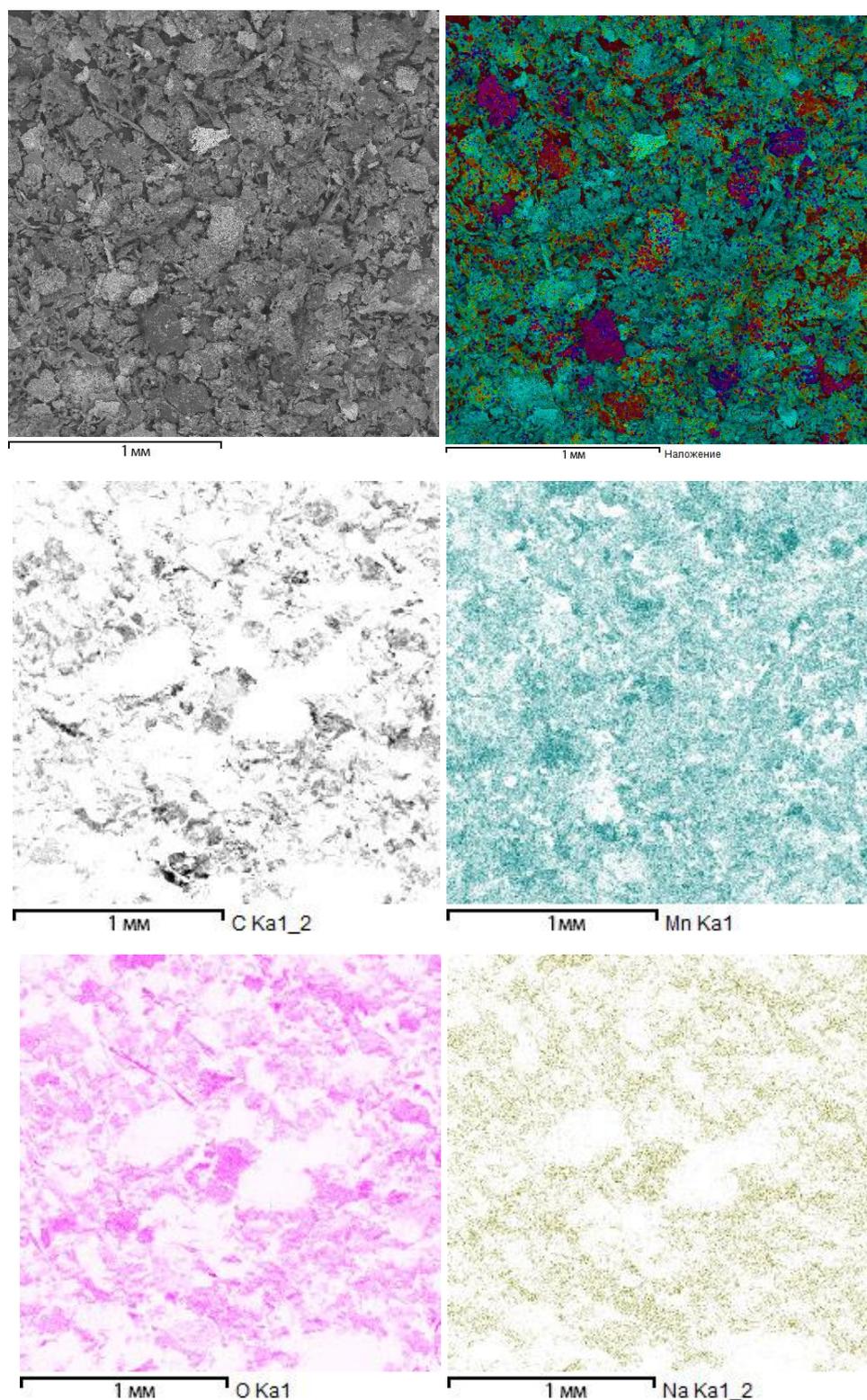
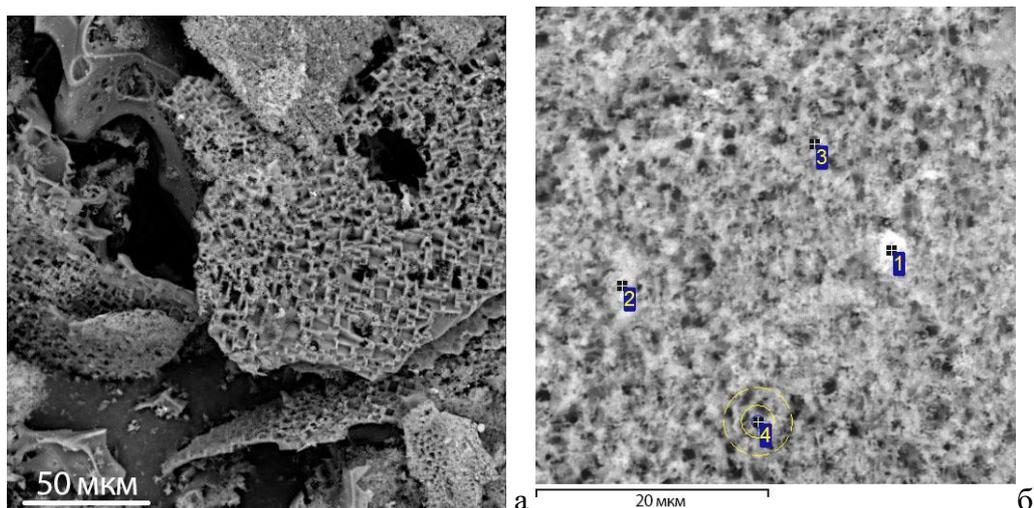
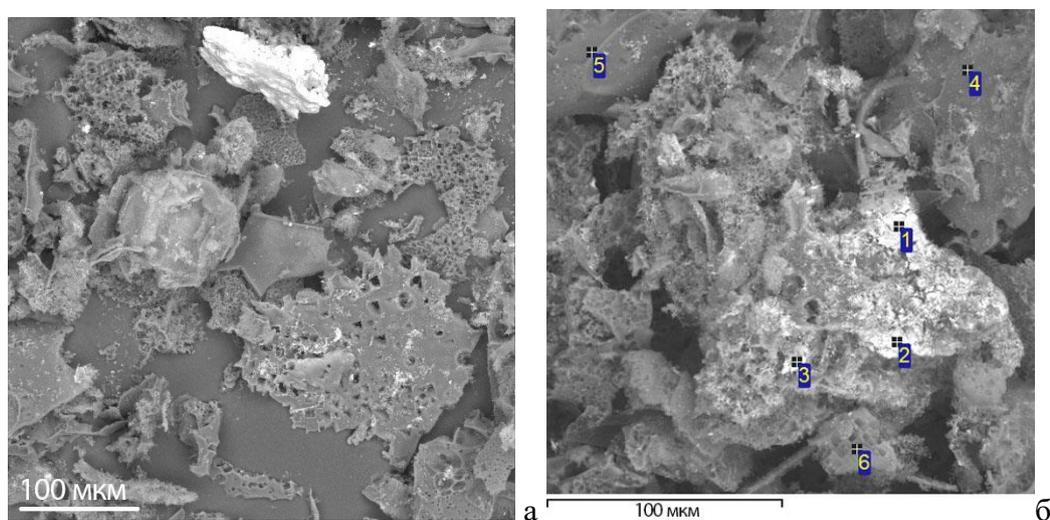


Рисунок 7.4 – Карты распределения элементов в ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия



Спектр	C	O	Mn
1	45.65	2.37	47.62
2	63.85	4.13	27.33
3	58.98	3.19	33.01
4	60.15	1.75	32.19

Рисунок 7.5 – Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при рН2 за 2 ч при 20°C: а – общий вид; б – электронная фотография пленки с развитой стороны, внизу – таблица содержаний элементов (мас. %) в различных точках пленки, отмеченных на рис.7.5б

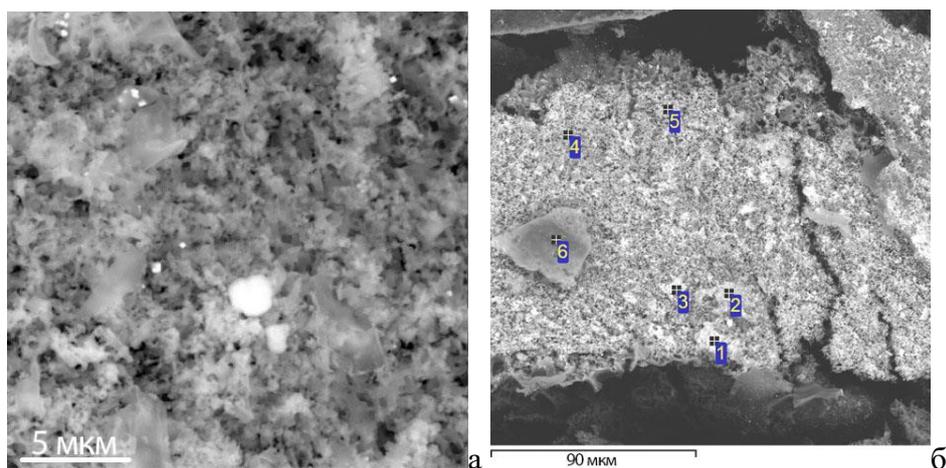


Спектр	C	O	Na	Mn
1	23.0	13.8	3.5	56.6
2	35.0	24.3	5.2	32.8
3	58.2	20.3	3.1	16.8
4	88.1	9.5	0.6	1.5
5	92.7	5.9	0.4	
6	75.8	14.9	1.6	6.2

Рисунок 7.6 – Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при рН14 за 2 ч при 20°C: а – общий вид; б – электронная фотография пленки с развитой стороны, внизу – таблица содержаний элементов (мас. %) в различных точках пленки, отмеченных на рис.7.6 б

Из микрофотографий ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия в щелочной среде при рН 14 (Рисунок 7.6) видно, что в процессе взаимодействия в щелочной среде кристаллы также, как и в нейтральной среде, образуются только с развитой стороны. Содержание натрия в кристаллах, полученных при рН 8 – 14, в 5 – 10 раз выше, чем в кристаллах, образованных при нейтральной рН. Величина удельной поверхности пленок увеличивается в слабо щелочной среде, немного уменьшаясь в сильнощелочной среде в связи с образованием более крупных кристаллов микронного размера.

Таким образом, можно считать, что при взаимодействии ИСУП с 0.01 М раствором перманганата натрия в кислой среде происходит изменение структуры пленки, ее уплощение, при этом на поверхности адсорбируются ионы марганца без образования дополнительной фазы, а в нейтральной и щелочной среде взаимодействие ИСУП с раствором перманганата натрия приводит к образованию многочисленных кристаллов, состоящих из натрия, марганца и кислорода, на развитой поверхности пленки, в то время, как вторая сторона остается гладкой с ростом на ней отдельных кристаллов.



Спектр	C	O	Mg	Si	Cl	Ca	Mn
1	62.46	20.03	1.11	0.25	0.17	0.18	14.96
2	62.53	16.17	1.02	0.22	0.27	0.23	19.57
3	57.60	21.78	1.30	0.23	0.21	0.24	18.66
4	60.21	19.03	1.12		0.26	0.27	19.12
5	59.32	20.18	1.42	0.24			18.84
6	83.01	10.49	2.24		2.78		1.47

Рисунок 7.7 – Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при рН7 за 2 ч при 40°C: а – общий вид; б – электронная фотография пленки с развитой стороны, внизу – таблица содержаний элементов (мас. %) в различных точках пленки, отмеченных на рис.7.7 б

После взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором NaMnO_4 при рН7 при повышении температуры взаимодействия до 40°C (Рисунок 7.7) наблюдается высокая степень заполнения развитой поверхности пленки многочисленными кристаллами продуктов

взаимодействия, причем, т.к. вся поверхность покрыта кристаллами, то они продолжают высаживаться на уже занятые позиции других кристаллов, что хорошо согласуется с изотермами адсорбции. Дальнейшее увеличение температуры до 80°C не приводит к существенным изменениям – на поверхности ИСУП высаживаются многочисленные кристаллы, причем, как хорошо видно из рисунка 7.8, вновь образуемые оксидные кристаллы высаживаются на поверхности первично высаженных кристаллов.

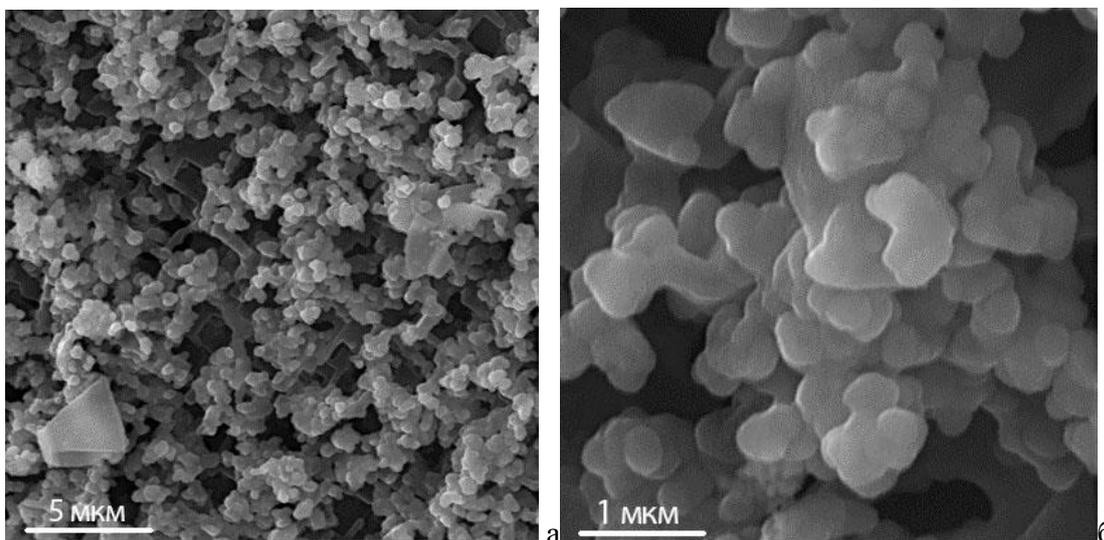


Рисунок 7.8 – Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при pH7 за 2 ч при 80°C (а), электронная фотография пленки с большим увеличением (б)

Сцепление оксидных кристаллов с углеродной пленкой при всех исследованных температурах и pH 7 – 10 очень сильное – кристаллы остаются на поверхности углеродной пленки после фильтрации и промывки в дистиллированной воде.

7.3 Исследование продукта взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия методами КР спектроскопии и рентгенофазового анализа

Образуемый продукт взаимодействия ИСУП с 0.01 – 0.1 М раствором NaMnO_4 при температурах 20 – 80 °C при pH от 1 до 14 был определен методом КР спектроскопии и рентгенофазового анализа.

На КР спектрах (Рисунок 7.9), снятых в различных точках развитой и гладкой сторон иерархически структурированной пленки после взаимодействия с 0.01М раствором NaMnO_4 при температуре 20°C при pH7, помимо определяемых на всех углеродных наноматериалах полос D на 1330 – 1340 см^{-1} и G на 1580 – 1590 см^{-1} имеется полоса на ~ 630 – 640 см^{-1} , причем на гладкой стороне эта полоса практически не определена, в то время как на развитой стороне полоса на 630 см^{-1} является доминирующим, высота этой полосы относительно углеродных полос D и G увеличивается в спектре на наиболее заполненных

кристаллами месте углеродной пленки, где соотношение интенсивностей полос 630 см^{-1} и 1340 см^{-1} составляет более 10 (синяя кривая, Рисунок 7.9). По литературным данным известно, что доминирующая полоса на 630 см^{-1} возникает из-за симметричных скручивающих вибраций связи Mn–O в октаэдрах MnO_6 (мода A_{1g}) [182, 183] и характеризует образование шпинели NaMn_2O_4 .

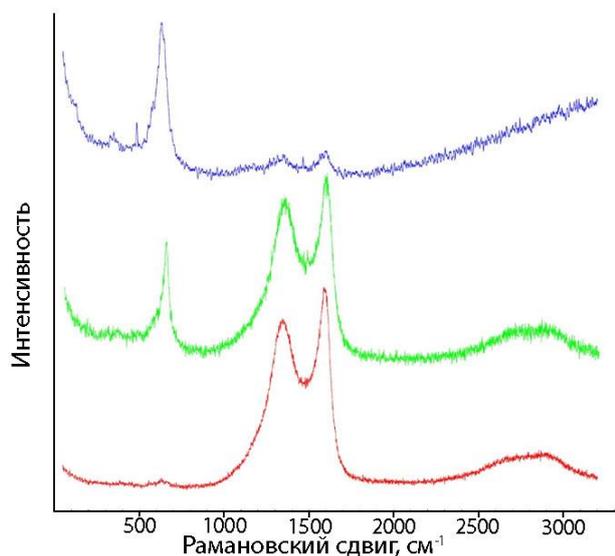
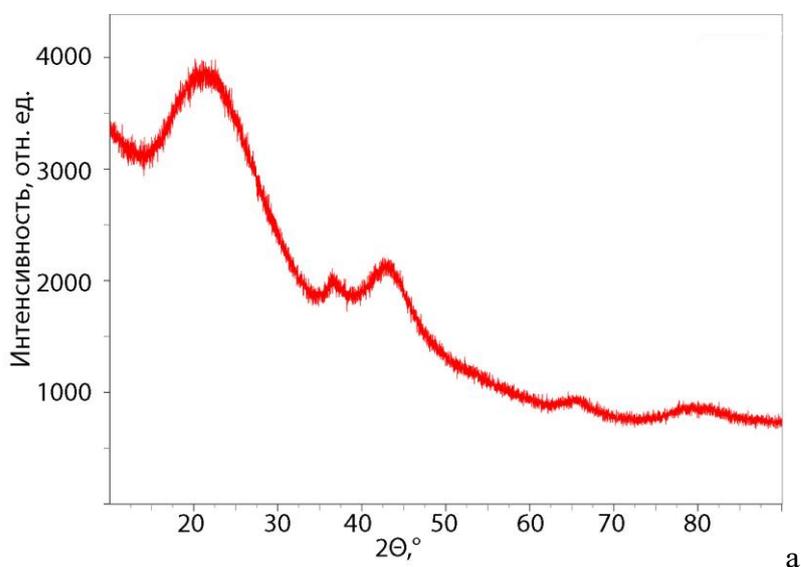


Рисунок 7.9 – КР спектры ИСУП после взаимодействия с 0.01М раствором NaMnO_4 при температуре 20°C при pH7: красная кривая – гладкая сторона, зеленая кривая – развитая сторона пленки с кристаллами, синяя кривая – спектр места скопления кристаллов

Продукт взаимодействия ИСУП с 0.01М раствором NaMnO_4 (pH 7) при комнатной температуре и после отжига при температуре 800°C был исследован также методом рентгеновской дифрактографии в интервале 2θ $0.0001 \sim 89.7223^\circ$ со временем накопления сигнала 1 сек. Типичные дифрактограммы приведены на рисунке 7.10.



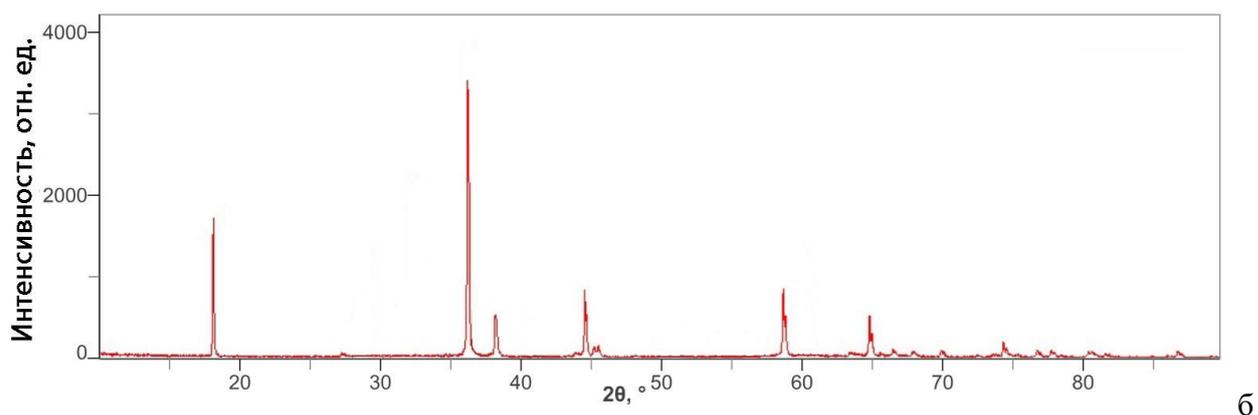


Рисунок 7.10 – Рентгеновская дифрактограмма продукта взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором NaMnO_4 при pH 7 (а) при комнатной температуре; после отжига при температуре 800°C на воздухе (б) в течение 4 часов

Общий вид рентгенограммы, полученной при взаимодействии при комнатной температуре и pH 7, аналогичен ходу кривой исходного ИСУП, синтезированного на магнии (Рисунок 3.10). Однако, помимо размытых углеродных пиков наблюдается небольшой пик на 18° , достаточно большой пик на 36° и небольшой пик на 38° , а также небольшие пики на 44 и 65° . Эти величины очень близки к стандартным пикам манганита натрия. Для подтверждения факта образования шпинели NaMn_2O_4 продукт после взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором NaMnO_4 при pH 7 был высушен и отожжен в течение 4 ч при температуре 800°C для удаления всего углерода. Полученная рентгеновская дифрактограмма (Рисунок 7.10б) полностью соответствует образованию шпинели NaMn_2O_4 с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ с характеристическими пиками 18.03° (111), 36.12° (311), 38.10° (222), 44.46° (400), 58.57° (511) и 64.69° (440). Таким образом, методами КР спектроскопии и рентгенофазового анализа было доказано, что продуктом взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия является шпинель NaMn_2O_4 . Но из-за сложностей с определением продукта взаимодействия методом рентгенофазового анализа вследствие необходимости дополнительных стадий отжига было решено дальнейшее определение продукта взаимодействия осуществлять экспрессным и точным методом КР спектроскопии.

На КР спектрах ИСУП (Рисунок 7.11) после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия в кислой области pH от 1 до 6 на поверхности углерода не наблюдается образования кристаллов шпинели – манганита натрия, что подтверждается микрофотографиями (Рисунок 7.5), марганец эффективно восстанавливается и адсорбируется в виде ионов Mn^{2+} (Таблица к рисунку 7.5).

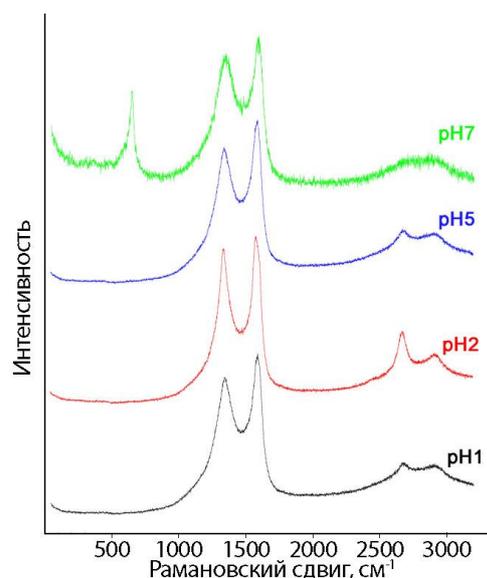


Рисунок 7.11 – РК спектры ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором NaMnO_4 при температуре 20°C в кислой области pH с развитой стороны пленки

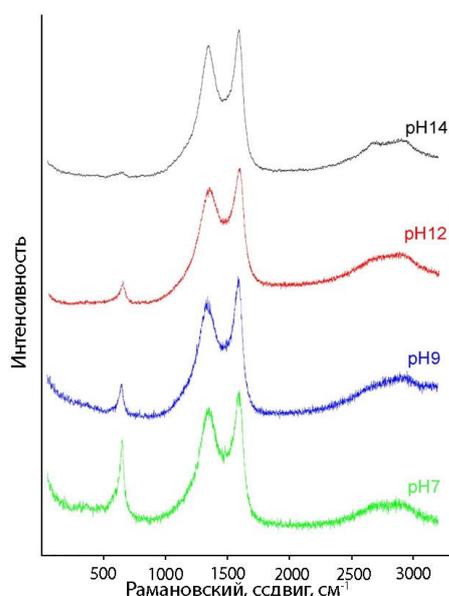


Рисунок 7.12 – КР спектры ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором NaMnO_4 при температуре 20°C в щелочной области pH с развитой стороны пленки

В то же время на всех КР спектрах, снятых в области щелочных pH, на поверхности углерода фиксируется образование манганита натрия NaMn_2O_4 , причем интенсивность пика уменьшается с увеличением pH в щелочную область, что может быть связано с худшей адгезией продуктов взаимодействия с углеродной подложкой и осыпания некоторого количества оксидной фазы при отмывании дистиллированной водой (Рисунок 7.12).

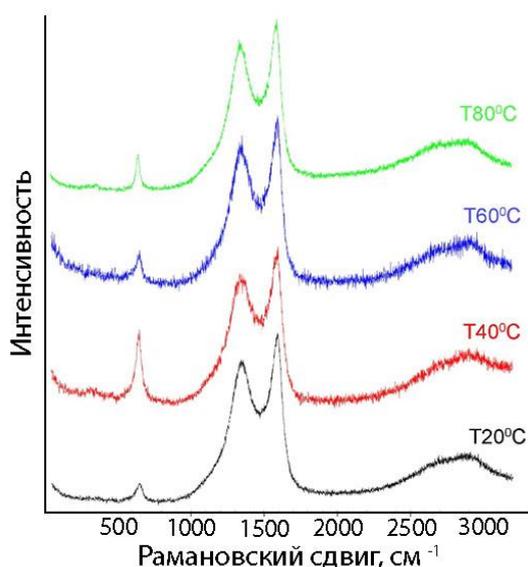


Рисунок 7.13 – КР спектры ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором NaMnO_4 при различных температурах рН7 с развитой стороны пленки

При рассмотрении КР спектров, которые были получены после взаимодействия ИСУП с 0.01 М раствором перманганата натрия при температурах от 20 до 80°C (Рисунок 7.13), становится очевидно, что повышение температуры до 40 – 60°C увеличивается соотношение интенсивности полосы группы MnO_6 к интенсивностям полос углерода, что выражается в появлении большего количества кристаллов манганита натрия NaMn_2O_4 на поверхности углерода, в то время, как дальнейшее повышение температуры до 80°C нецелесообразно, т.к. при этом также ухудшается адгезия осажденного манганита.

Стоит отметить, что на КР спектрах ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при всех значениях рН и исследованных температурах исчезает полоса с длиной волны 1140 cm^{-1} , которая относится к sp гибридизированному углероду – β -карбину, а также полоса на 2450 cm^{-1} , являющаяся полосой алмаза второго порядка. Т.е. при взаимодействии с перманганатом натрия в различных средах не только структура и морфология, а также валентное состояние ИСУП претерпевает серьезные изменения.

Таким образом, можно считать, что оптимальными условиями синтеза композита ИСУП – марганцевая шпинель является синтез из водного раствора при прямом взаимодействии ИСУП с раствором перманганата натрия в нейтральной либо слабощелочной среде – от рН 7 до рН 9 при температуре 40 – 60°C.

7.4 Исследование продуктов взаимодействия ИСУП с раствором перманганата натрия методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

На обзорном фотоэлектронном спектре ИСУП после выдержки в растворе перманганата натрия наблюдаются пики – доминирующий C 1s, O 1s, Na1s и Mn 2p. В следовых количествах обнаруживаются хлор Cl и магний Mg, оставшиеся в углеродной пленке после отмывания из хлоридного расплава после синтеза. На рисунке 7.14 приведен обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия в нейтральной среде, и в сильнощелочной при pH14 на рисунке 7.15. Результаты определения основных компонентов пленки после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия в нейтральной, кислой и щелочной средах с разделением пиков приведены в таблицах 7.3 – 7.5.

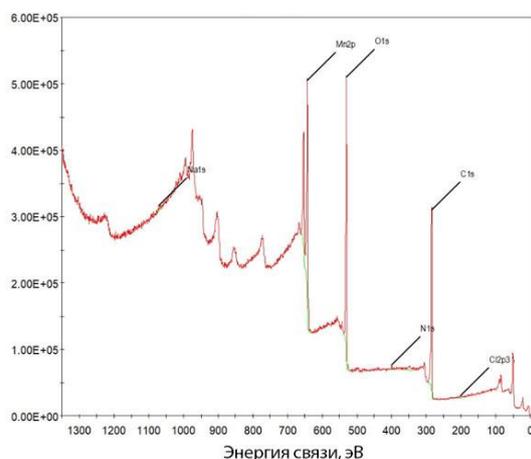


Рисунок 7.14 – Обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия при pH 7

Таблица 7.3. – Идентификация элементов и количественная оценка обзорного РФЭС – спектра ИСУП после взаимодействия с ионами Mn (VII) при pH7

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Cl2p3	199.5	3851.09	4.74	0.82
C1s	284.64	270829.2	2.2	49.46
N1s	399.76	6609.57	2.08	1.07
O1s	530.02	411071.6	2.44	33.53
Mn2p	642.44	334151.5	3.37	13.9
Na1s	1071.12	3942.41	0.57	0.36

На рисунке 7.14 представлен обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия в нейтральной среде. Доминирующими в спектре

являются углерод с пиком на 284.64 эВ, кислород с пиком на 530 эВ и марганец с пиком на 642.44 эВ. Помимо основных элементов в спектре определены также натрий, содержание которого невелико, хлор, вероятно, оставшийся после синтеза ИСУП в хлоридном расплаве, а также азот. Содержание марганца составляет 13.9 ат. %, а натрия только 0.36 ат. % (таблица 7.3).

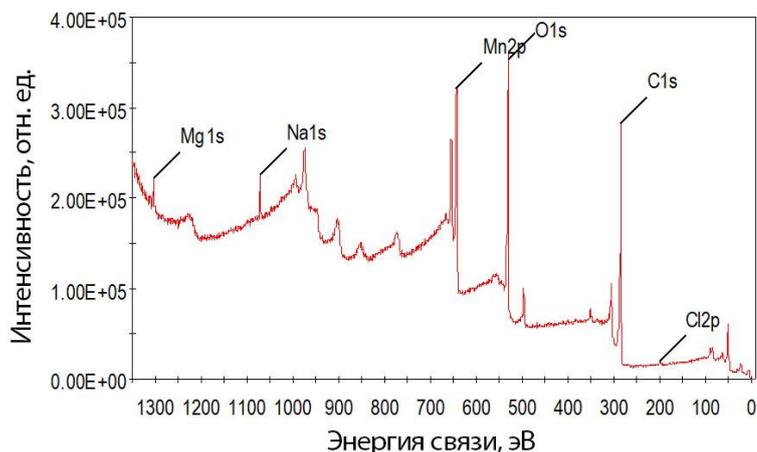


Рисунок 7.15 – Обзорный фотоэлектронный спектр ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия при pH 14

Таблица 7.4 – Идентификация элементов и количественная оценка обзорного РФЭС – спектра ИСУП после взаимодействия с ионами Mn (VII) при pH14

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Cl2p	197.94	4241.79	3.56	0
C1s	284.3	259236.3	2.1	56.16
O1s	529.79	280352.3	1.68	29.95
Mn2p	642.18	201392.5	3.23	9.83
Na1s	1070.97	51270.71	2.14	2.24
Mg1s	1303.24	34705.2	2.17	1.81

По обзорному спектру ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия при pH 14 можно сделать вывод, что общий вид спектра не меняется, однако, содержание натрия в оксидной фазе увеличивается в 8 раз, что, вероятно, вызвано общим увеличением ионов натрия в растворе в связи с подщелачиванием раствора перманганата натрия гидроксидом натрия до требуемой величины pH. При этом уменьшается ниже 10 ат. % содержание марганца в пленке (Таблица 7.4), вероятно, из-за ухудшения сцепления оксидной фазы с углеродной основой. Это определяется, как визуально на микрофотографиях, так и на уменьшении пика 526 см^{-1} на КР спектрах (Рисунок 7.12).

Как видно из рассмотрения разложения спектра высокого разрешения C1s (Рисунок 7.16) и рассчитанными из него концентрациями различных электронных состояний в таблице 7.5, в спектре углерода полностью исчезает пик с энергией связи на 284 эВ, что говорит о том, что именно sp гибридный углерод является самым активным и непосредственно участвует в процессе восстановления перманганат-ионов и адсорбции на поверхности ИСУП. При этом на 12 % уменьшилось количество sp гибридного углерода, а количество sp^2 гибридного углерода увеличилось на те же 12 ат.%. По-видимому, восстановление ионов перманганата на поверхности ИСУП идет не за счет карбонильных групп, как это было при восстановлении ионов бихромата на поверхности ИСУП (Глава 6), а за счет взаимодействия sp гибридного углерода. Часть марганца – примерно 20% восстанавливается до трехвалентного состояния, а большая часть – порядка 80% – до четырехвалентного состояния. Большая часть кислорода с энергией связи на 529.69 эВ соответствует кислороду, который входит в оксид металла.

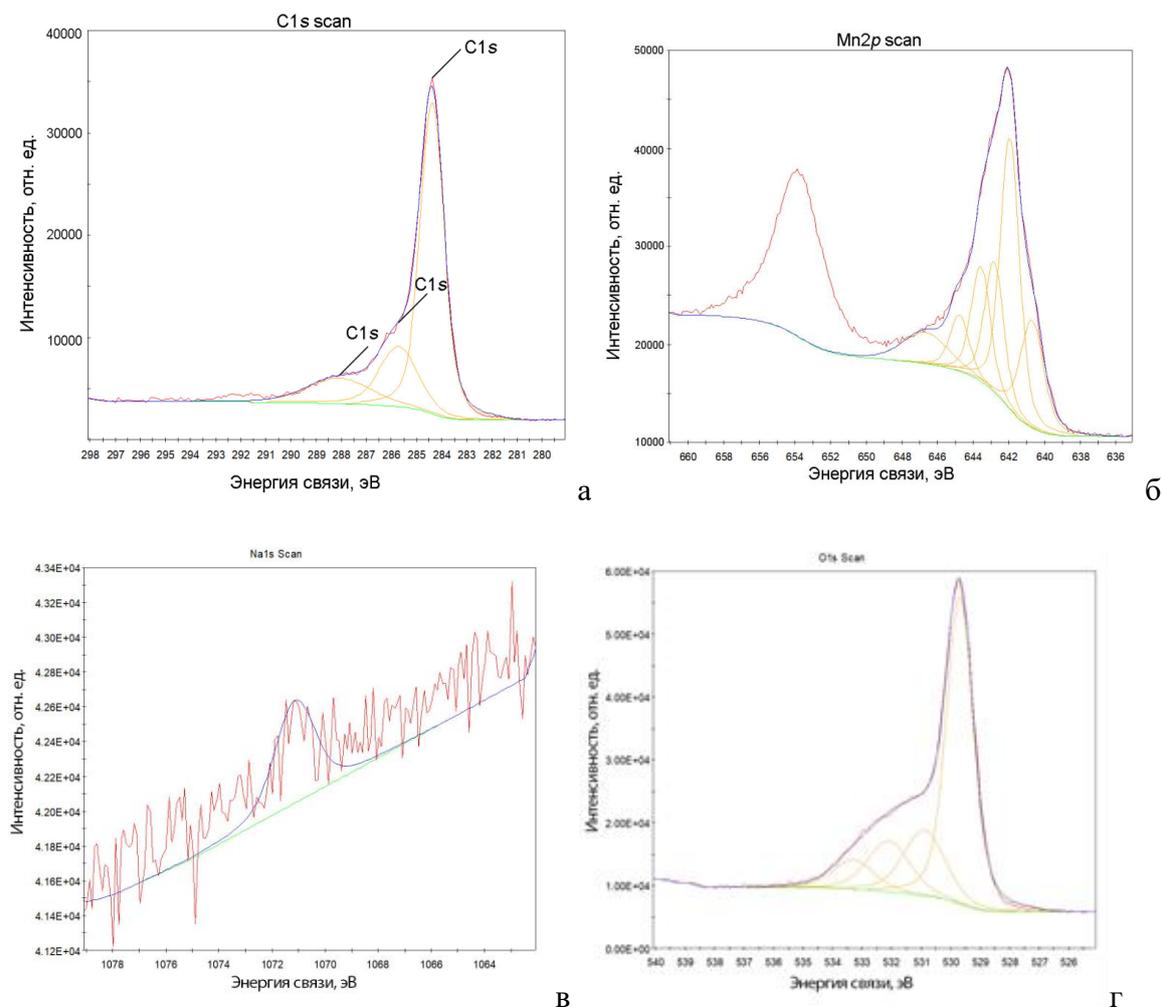


Рисунок 7.16 – Спектры высокого разрешения ИСУП после взаимодействия с перманганатом натрия; а – C1s, б – Mn2p, в – Na, г – O1s при pH 7

Как это было показано в главе 3, фотоэлектронный спектр исходной ИСУП, синтезированной на магнии, содержит sp гибридный углерод с энергией связи 284.0 эВ в количестве 12 ат.%. Большая часть углерода ИСУП находится в sp^2 гибридном состоянии – 39 ат. % с энергией связи 284.4 эВ, sp^3 гибридный углерод был определен в количестве 21 ат. % с энергией связи 285.1 эВ. Спектр содержит также небольшое количество карбонильных и карбоксильных групп, например, C–OОН с энергией связи 289.1 эВ в количестве 8 ат. %, вследствие высокой адсорбции углеродными наноматериалами кислорода воздуха.

Таблица 7.5 – Идентификация элементов и количественная оценка РФЭС – спектра высокого разрешения ИСУП после взаимодействия с ионами Mn (VII) при pH7

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
C1s	284.38	30440.73	1.13	32.21
C1s	285.71	5871.2	1.81	10.02
C1s	288.07	2487.05	3	7.04
O1s MeO	529.69	48874.95	1.09	20.66
O1s A	530.89	10423.84	1.67	6.78
O1s B	532.09	8130.29	1.67	5.29
O1s C	533.29	4645.92	1.67	3.03
Mn2p _{3/2} (III)	640.7	11010.36	1.54	2.55
Mn2p _{3/2} A	641.95	27622.73	1.28	5.32
Mn2p _{3/2} B	642.83	13362.18	1.28	2.57
Mn2p _{3/2} C	643.58	11748.88	1.28	2.26
Mn2p _{3/2} D	644.77	5701.56	1.28	1.1
Mn2p sat E	646.66	3193.27	3	0.96
Na1s	1071.14	589.4	1.8	0.21

Несмотря на то, что по данным химического анализа ИСУП адсорбирует около 20 мас.% марганца в диапазоне растворов с pH 1 – 6, а по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа на поверхности ИСУП после взаимодействия с раствором NaMnO₄, подкисленном раствором соляной кислоты, определяется около 5 ат.% марганца и не определяется даже остаточных содержаний натрия, по данным РФЭС обзорный спектр ИСУП после взаимодействия в кислой среде при pH 1 – 6 не содержит пика марганца, что соответствует данным электронной микроскопии об отсутствии образования кристаллов продуктов взаимодействия на поверхности ИСУП в при pH меньше 6.

Проведено сравнение спектров высокого разрешения C1s ИСУП до и после взаимодействия с раствором перманганата натрия при pH от 2 до 14 (Рисунок 7.17) с деконволюцией пиков.

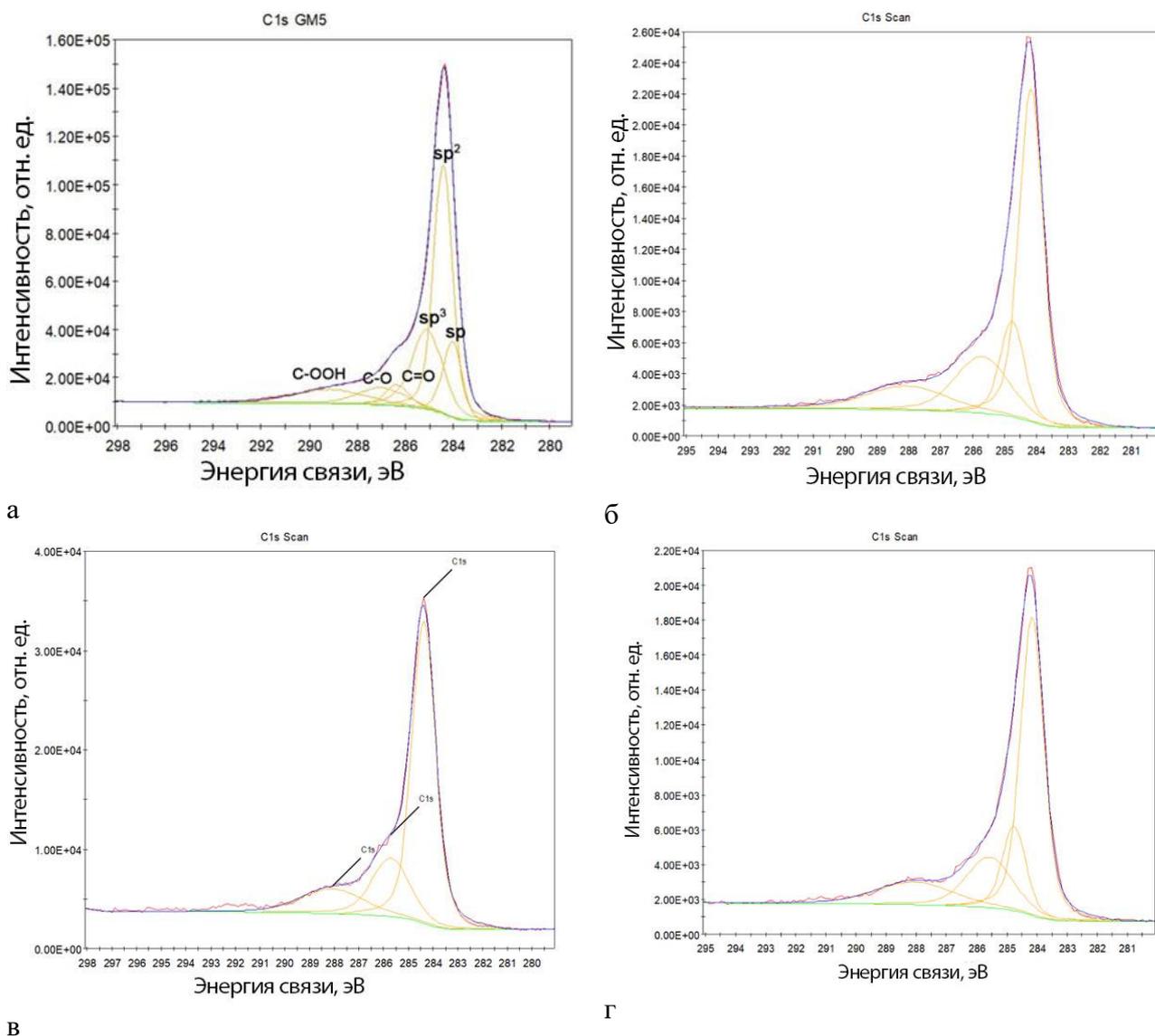


Рисунок 7.17 – РФЭС спектры C1s высокого разрешения: а – исходная ИСУП, ИСУП после взаимодействия с раствором NaMnO_4 при pH: б – 2, в – 7, г – 14

Основным отличием в спектрах углерода ИСУП (Рисунок 7.17) до и после взаимодействия с ионами перманганата является тот факт, что в спектрах после взаимодействия как в кислой, так и в щелочной областях реакции полностью исчезает вклад sp гибридного углерода с энергией связи на 238.8 эВ, при том, что его содержание в исходной пленке ИСУП было порядка 12% (Таблицы 7.5 – 7.7). Также приблизительно на 10% уменьшается содержание sp^3 гибридного углерода, при этом несколько увеличивается содержание углерода, входящего в состав карбонильных C=O и карбоксильных групп C–OОН, как это происходило при восстановлении на поверхности ИСУП ионов шестивалентного хрома (Глава 6). Содержание sp^2 гибридного

углерода в пленке увеличивается после взаимодействия в кислой среде и несколько уменьшается после взаимодействия в нейтральной и щелочной среде.

Таблица 7.6 – Химический анализ состава ИСУП после взаимодействия при pH 14 по данным РФЭС

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Mn3s	83.97	721.09	3	
Mn3s	88.38	787.88	2.53	
C1s sp ²	284.16	17117.09	0.92	29.71
C1s sp ³	284.76	4870.13	0.92	8.46
C1s C=O	285.58	2895.32	1.79	9.78
C1s C–OOH	288.06	1303.43	3.01	7.35
O1s MeO	529.48	17401.91	1.03	14
O1s B	530.91	7719.36	2.08	12.53
O1s C	532.9	2927.02	2.08	4.76
Mn2p _{3/2} (III)	640.89	6526.59	1.49	2.93
Mn2p _{3/2} (IV)A	641.9	8801.08	0.96	2.55
Mn2p _{3/2} (IV)B	642.7	6098.83	1.05	1.94
Mn2p _{3/2} (IV)C	643.35	3082.94	0.86	0.8
Mn2p _{3/2} (IV)D	644.05	2203.65	1.06	0.7
Mn2p _{3/2} (IV)E	644.85	850.92	0.98	0.25
Mn2p _{3/2} (IV)F	645.9	685.95	1.5	0.31
Na1s	1071.03	3735.05	1.55	2.23

Таблица 7.7 – Химический анализ состава ИСУП после взаимодействия при pH 2 по данным РФЭС

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
C1s sp ²	284.15	21484.51	0.89	45.14
C1s sp ³	284.75	6174.61	0.9	12.92
C1s C=O	285.7	3647.08	1.99	16.83
C1s C–OOH	288.07	1551.88	3.01	10.74
O1s	531.07	1211.26	1.41	1.63
O1s	532.48	5914.7	2.25	12.75

Содержание углерода в пленке после взаимодействия с раствором NaMnO₄ при pH 7 – 14 в соответствии с расчетом по фотоэлектронному спектру составляет около 50 ат. %, кислорода – до 33 ат.%, марганца от 13 до 20 ат.%. Введение дополнительного натрия в

раствор перманганата натрия в виде NaOH для подщелачивания раствора в области pH от 8 до 14 приводит к закономерному увеличению содержания натрия в составе кристаллов марганцевой шпинели – от 0.4 ат.% при pH 7 до 5 ат.% при pH 14 (Таблицы 7.5, 7.7).

Таким образом, из рассмотрения спектров РФЭС высокого разрешения углерода C1s можно сделать вывод, что решающую роль в процессе восстановления ионов марганца с образованием кристаллов марганцевой шпинели на поверхности ИСУП играет sp гибридный углерод, который полностью расходуется в ходе химической реакции. Это означает, что sp гибридный углерод является самым реакционноспособным из трех аллотропных состояний углерода.

Спектр кислорода O1s также был разложен на составляющие пики лоренцианы. В кислой среде кислород обнаруживается только входящим в состав карбонильных и карбоксильных групп, в то время как в нейтральной и щелочной среде кислород в количестве приблизительно 20 ат. % связан в оксид марганца.

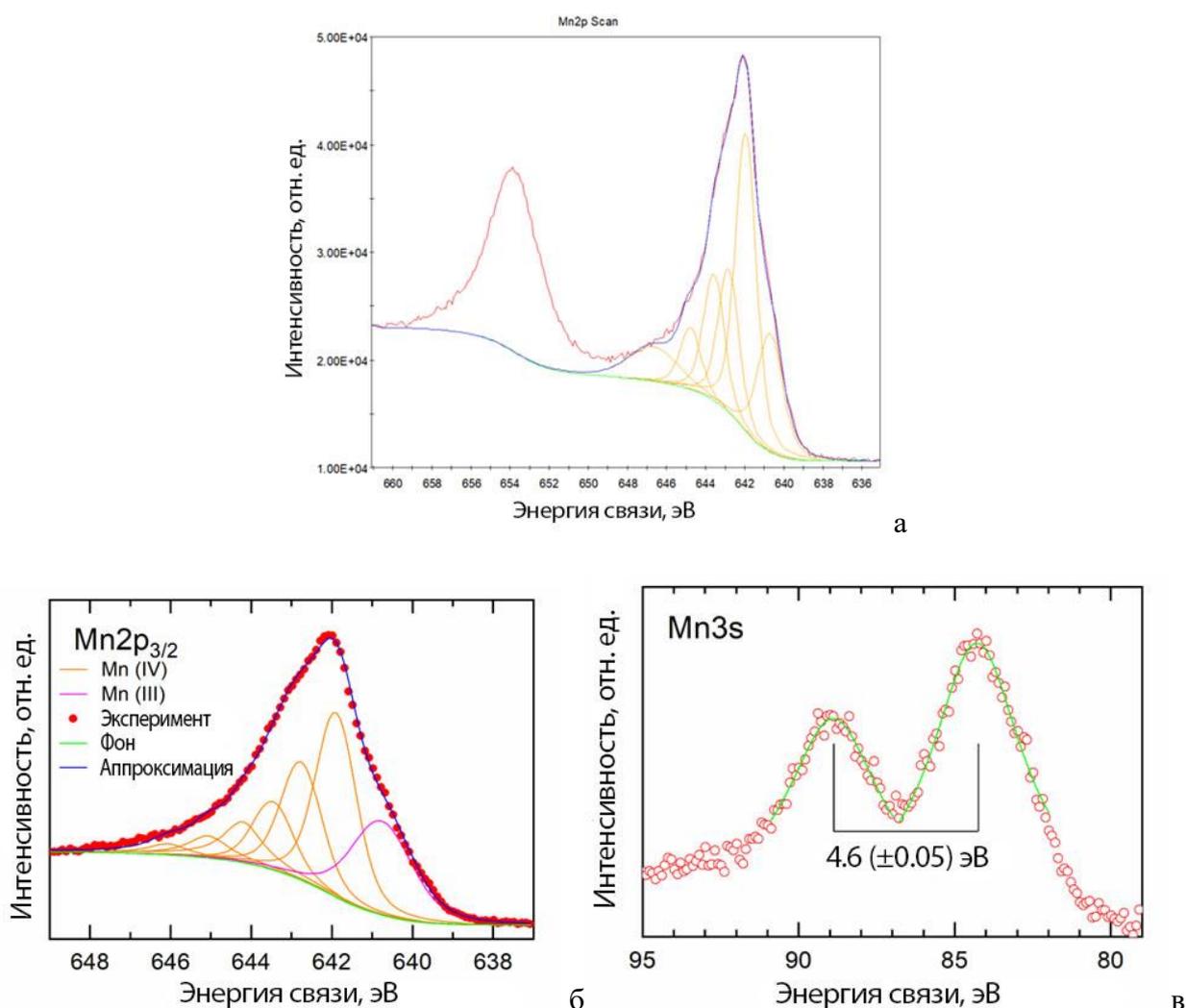


Рисунок 7.18 – Типичный РФЭС спектр высокого разрешения Mn2p (а, б) с аппроксимацией и спектр Mn3s (в) ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при pH7

Определение валентного состояния марганца по фотоэлектронным спектрам проводят обычно по региону Mn2p. Как видно из рисунка 7.18, наиболее подходящая аппроксимация была подобрана с параметрами [184] для Mn (IV) с вкладом Mn (III).

Для прямой идентификации степени окисления марганца в рассматриваемом образце ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата натрия при pH7 помимо обычно снимаемой характеристики Mn2p было необходимо снять также регион Mn3s, который имеет две компоненты мультиплетного расщепления.

Величина расщепления пика Mn3s является диагностическим признаком степени окисления [185].

$$\Delta E \text{ для MnO (Mn}^{2+}) = 6.0 \text{ эВ, Mn}_2\text{O}_3 \text{ (Mn}^{3+}) \geq 5.3 \text{ эВ, MnO}_2 \text{ (Mn}^{4+}) = 4.7 \text{ эВ.}$$

По данным, представленным на рисунке 7.17в, разница между пиками также ближе к MnO₂ и составляет 4.6 эВ.

Расчёт содержания восстановленного марганца в трех – и четырехвалентном состоянии на поверхности ИСУП по данным РФЭС показывает, что около 20% марганца находится в трехвалентном состоянии при взаимодействии с раствором перманганата натрия в нейтральной и щелочной средах.

Таким образом, по данным КР и фотоэлектронной спектроскопии показано, что в нейтральном и щелочном растворах перманганата натрия синтезирован нанокompозит «ИСУП – натрий-марганцевая шпинель», в которой большая часть марганца (около 80%) находится в четырёхвалентном состоянии, а около 20% – в трехвалентном состоянии. Нанокристаллы марганцевой шпинели высаживаются преимущественно на развитой стороне углеродной пленки, при этом полностью исчезает пик sp гибридного углерода в РФЭС спектрах. Ступенчатое строение развитой стороны пленки при этом сохраняется, значит, за такую ступенчатую иерархическую структуру прежде всего отвечает углерод в sp² и sp³ гибридных состояниях.

Доказана различная реакционная способность углерода в зависимости от его валентных состояний. Вероятно, sp гибридный углерод является самым реакционноспособным из трех гибридных состояний углерода.

Показано, что в нейтральной и щелочной средах происходит 100% восстановление и адсорбция из 0.01 М – 0.1 М растворов перманганата натрия. Адсорбционная емкость иерархически структурированной углеродной пленки составляет более 450 мг/г при взаимодействии с 0.1 М раствором перманганата натрия, что является высоким достигнутым показателем адсорбции из ранее исследованных другими учеными углеродных наноматериалов.

7.5 Изучение продуктов восстановления и адсорбции ионов MnO_4^- поверхностью термически восстановленного оксида графена при pH7

По данным химического анализа концентрации марганца и натрия в отфильтрованном растворе существенно уменьшаются после взаимодействия с навеской ТВОГ вследствие восстановления и сорбции ионов натрия и марганца на поверхности углеродной пленки при pH7.

Микрофотографии и рентгеновские энергодисперсионные спектры в различных точках поверхности термовосстановленного оксида графена (ТВОГ) после взаимодействия с раствором перманганата натрия представлены на рисунках 7.18 и 7.19. Результаты химического анализа по данным РЭДС приведены в таблице 7.8.

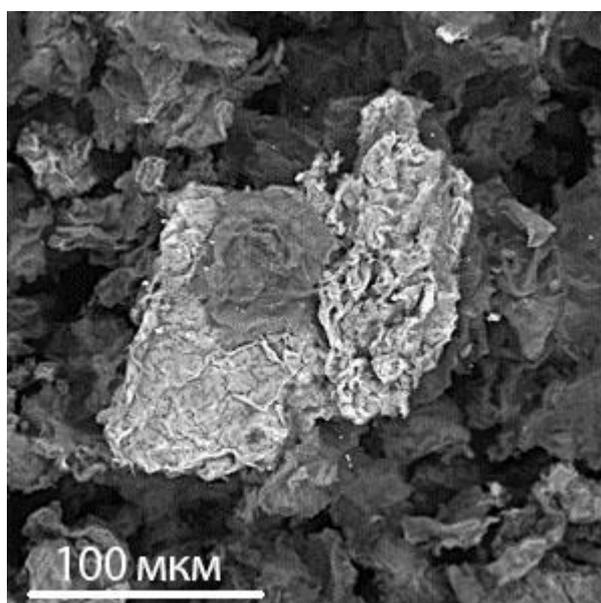


Рисунок 7.19 – Микрофотография в режимах сканирующей электронной микроскопии и в обратно отраженных электронах термовосстановленного оксида графена после взаимодействия с раствором 0.01 М NaMnO_4

Микрофотографии ТВОГ сделаны с небольшим увеличением, т.к. характерное состояние поверхности оксида графена, напоминающее скомканную бумагу, не позволил получить качественное изображение кристаллов продуктов взаимодействия, однако, исходя из данных анализа элементов по данным РЭДС можно с уверенностью говорить, что на поверхности ТВОГ адсорбируется марганец в количествах от 1 до 6 ат.% в различных точках поверхности (Таблица 7.9), при этом методом РФЭС в поверхности не был обнаружен натрий в определяемом количестве.

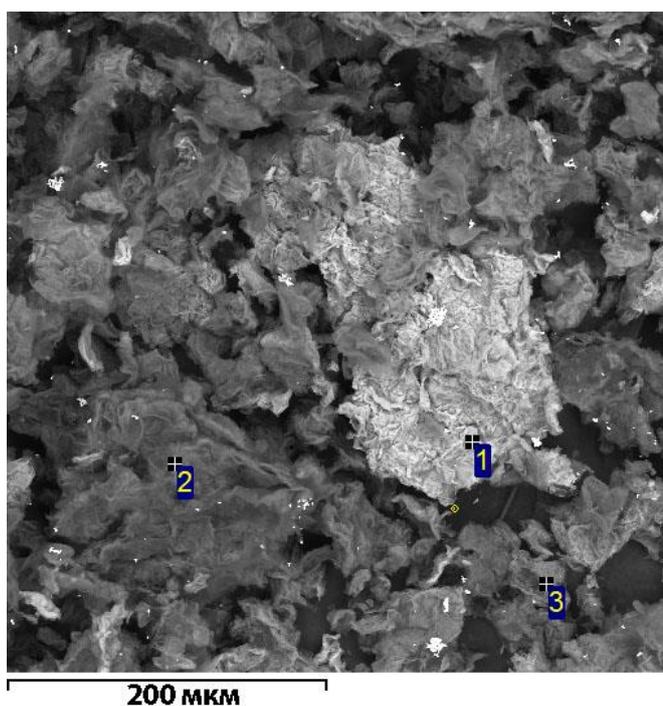


Рисунок 7.20 – Электронная микрофотография ТВОГ после взаимодействия с раствором перманганата натрия и таблица содержаний элементов в различных точках

Таблица 7.8 – Химический состав ТВОГ после взаимодействия с раствором перманганата натрия в различных точках (в атомных %)

Спектр	C	O	Si	S	Cl	Mn
1	72.06	21.64	0.17	0.29		5.84
2	83.7	13.68		1.07	0.11	1.44
3	80.01	17.53	0.13	0.81	0.12	1.66

ТВОГ после взаимодействия был изучен при помощи КР спектроскопии, который показал помимо углеродных полос, характерных для оксида графена – D связь 1347 см^{-1} , G связь 1598 см^{-1} , небольшую полосу на 628 см^{-1} (Рисунок 7.21), которая с учетом данных химического анализа может быть атрибутирована как соответствующий колебаниям октаэдра MnO_6 в составе марганцевой шпинели NaMn_2O_4 [183].

На рисунке 7.21 представлен обзорный РФЭС спектр термически восстановленного оксида графена после взаимодействия с 0.01 M раствором перманганата натрия.



Рисунок 7.21 – КР спектр термически восстановленного оксида графена после взаимодействия с раствором перманганата натрия

Обзорный РФЭС спектр ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия содержит только пики углерода на 284.79 эВ (преобладающий), кислорода на 532.9 эВ, следовых количеств серы, оставшийся вследствие процесса синтеза исходного оксида графена методом Хаммерса, а также марганца с пиком на 642.56 эВ в количестве около 1 атомного %. (Таблица 7.9).

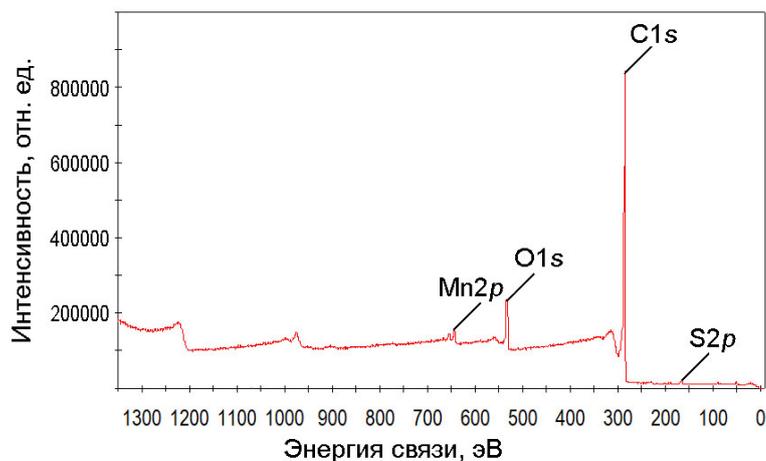


Рисунок 7. 22 – Обзорный РФЭС спектр ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия при рН7

Таблица 7.9 – Идентификация элементов и количественная оценка обзорного РФЭС – спектра ТВОГ после взаимодействия с ионами Mn (VII)

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
S2p	164.42	13307.3	2.76	1
C1s	284.79	793602	2.13	88.56
O1s	532.9	121211.1	3.13	9.48
Mn2p	642.56	33921.37	3.74	0.96

В спектре углерода высокого разрешения C1s (Рисунок 7.23) доминирует острый узкий пик при 284.3 эВ, соответствующий sp^2 гибрилизированному состоянию углерода в структуре термовосстановленного оксида графена. Помимо этого, в спектре определены также пики на 284,72 эВ, который соответствует sp^3 гибрилизированному состоянию углерода, в данном случае, дефектам в оксиде графена в количестве 6.8%, а также слабые пики на 285,89 и 288.1 эВ, представляющие собой карбонильные и карбоксильные группы, количество которых сильно уменьшается по сравнению с исходным термовосстановленным оксидом графена [186], что говорит о том, что именно имеющиеся в структуре ТВОГ кислородсодержащие группы являются ответственными за восстановление ионов перманганата термовосстановленным оксидом графена.

Сопоставляя данные по содержанию марганца в ТВОГ и ИСУП после взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия при pH7 (таблицы 7.4 и 7.9), можно видеть, что количество адсорбированного на поверхность ИСУП марганца в виде большого количества кристаллов в 15 раз выше, чем на поверхности оксида графена (Рисунок 7.3).

Спектры высокого разрешения C1s и Mn2p и рассчитанные по ним содержания различных валентных состояний основных элементов спектра – углерода, кислорода, марганца и натрия приведены на рисунке 7.22 и в таблице 7.10.

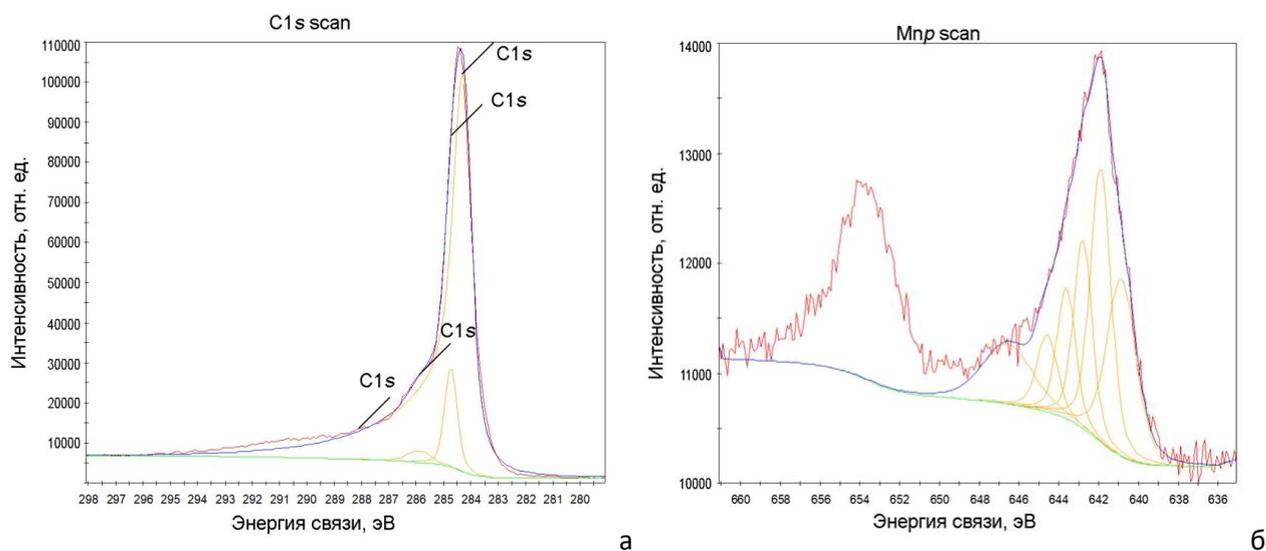


Рисунок 7.23 – Спектры высокого разрешения ТВОГ после взаимодействия с перманганатом натрия; а – C1s, б – Mn2p

Таблица 7.10 – Идентификация элементов и количественная оценка РФЭС – спектра высокого разрешения ТВОГ после взаимодействия с ионами Mn (VII)

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Mn3s	84.07	202.91	3	0
Mn3s	89.21	181.89	3	0
C1s	284.3	99410.06	0.91	72.62
C1s	284.72	24877.57	0.54	6.83
C1s	285.89	2859.8	1.01	1.49
C1s Scan A	288.1	5722.59	3	8.87
O1s MeO	529.68	6043.15	1.16	1.49
O1s A	530.88	6077.59	1.47	1.9
O1s B	532.08	5333.94	1.47	1.67
O1s C	533.34	10951.33	1.47	3.43
O1s Scan A	535.3	996.07	3	0.63
Mn2p3/2 (III)	640.88	1738.89	1.73	0.25
Mn2p3/2 A	641.94	2491.66	1.24	0.25
Mn2p3/2 B	642.8	1713.3	1.12	0.16
Mn2p3/2 C	643.63	1187.36	1.11	0.11
Mn2p3/2 D	644.58	698.6	1.24	0.07
Mn2p sat E	646.58	541.97	3	0.09
Na1s	1071.74	406.99	3	0.13

Представленный на рисунке 7.22б спектр высокого разрешения Mn2p может быть разложен на шесть лоренцианов, соответствующих различному валентному состоянию марганца в составе углеродной пленки. Часть марганца (порядка 25%) находится в трехвалентном состоянии (Таблица 7.10), остальная часть марганца находится в четырехвалентном состоянии [184]. Таким образом, можно утверждать, что весь семивалентный марганец восстанавливается на поверхности ТВОГ до трех – и четырехвалентного состояния. Натрий был обнаружен в количестве 0.13 ат.%. Большая часть кислорода находится в связанном оксидном состоянии (пик на 529.68 эВ), что также соответствует образованию манганита натрия со смешанной степенью окисления. Разность пиков Mn3s дает величину 5.17 эВ, что очень близко к этой величине для Mn₂O₃ (5.3 эВ) и говорит о большом вкладе трехвалентного марганца в состав синтезированной на поверхности ТВОГ оксидной фазы.

Низкие содержания марганца и натрия на поверхности ТВОГ, вероятно, обусловлены плохой адгезией манганита натрия к поверхности оксида графена.

7.6 Исследование продуктов восстановления и адсорбции ионов перманганата поверхностью графена при pH7

В данном разделе было проведено сравнение восстановительной и адсорбционной активности промышленного графена и ИСУП с перманганатом натрия в нейтральной среде.

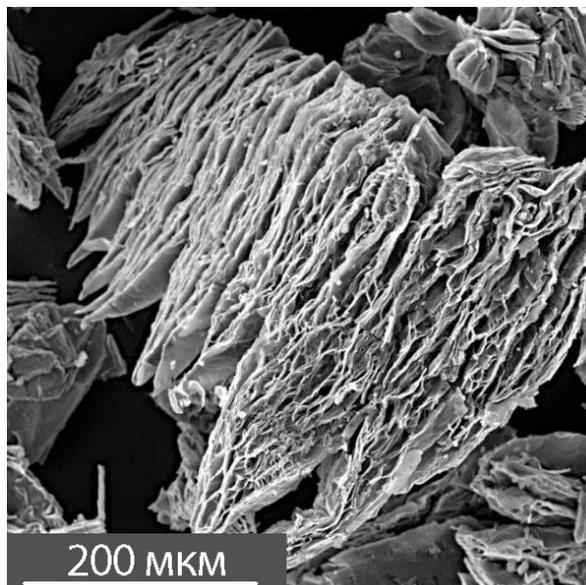


Рисунок 7.24 – Микрофотография порошка коммерческого графена производства VT Corp Generique Nano PVT.Ltd

Коммерческий порошок графена (Рисунок 7.24) представляет собой многослойный графит, как это и следовало ожидать из оценки его удельной поверхности, которая меньше удельной поверхности однослойного графена в 20 раз. Кроме того, КР спектр промышленного графена также имел все характеристические полосы – D на 1351 см^{-1} , G на 1581 см^{-1} и 2D на 2697 см^{-1} , но соотношение интенсивностей полос I_{2D}/I_G составляет менее 0.3, что говорит об образовании графена с количеством слоев более 5 [87]. Порошок графена использовали в дальнейших экспериментах по синтезу без дополнительных процедур подготовки.

Навески графена 0.02; 0.05; 0.08 и 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата натрия и оставляли на длительную выдержку при комнатной температуре. Процесс протекает при комнатной температуре очень медленно и заканчивается в течение 336 ч. Нами были проведены предварительные исследования термостабильности ИСУП на воздухе, в результате которых было определено, что ИСУП не подвергается термической деструкции при температурах до 450°C . По литературным данным [122] графен также устойчив при нагревании до 450°C . Таким образом, для дальнейших исследований взаимодействия углеродных наноматериалов с перманганатом натрия при нейтральной pH7 была выбрана

температура 60°C, при которой синтез заканчивался в течение двух часов. После синтеза раствор отфильтровывали и проводили химический анализ при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США) с индуктивно связанной плазмой. Концентрацию марганца также определяли и в исходном растворе.

В таблице 7.11 приведены данные по содержанию ионов марганца в растворе до и после 2 ч взаимодействия ИСУП и графена с нейтральным раствором перманганата натрия. Очевидно, что адсорбция марганца на ИСУП более сильная, т.к. при добавке 0.1 г ИСУП марганец из раствора извлекается практически полностью, в то время как при добавке графена от 0.02 до 0.05 г сначала наблюдается сильное снижение концентрации ионов марганца в растворе 10 раз, а затем она остается постоянной. То есть добавление большего количества графена не приводит к улучшению адсорбции марганца на его поверхности.

Таблица 7.11 – Содержание ионов марганца в растворе до и после взаимодействия с углеродными наноматериалами

ИСУП, навеска, г	Mn, мг	Графен, навеска, г	Mn, мг
0	550	0	550
0.02	0.3	0.02	28
0.05	0.05	0.05	2.8
0.08	0.025	0.08	3.4
0.1	0.013	0.1	3.6

Известно, что удельная поверхность углеродных наноматериалов, а также энергетическое состояние поверхности значительно влияют на полноту и скорость восстановления и адсорбции на углеродных наноматериалах в нейтральной среде [135, 145]. Т.к. удельная площадь поверхности ИСУП составляет 547 м²/г, что в 3 раза больше удельной поверхности коммерческого графена, равной 160 м²/г, то и восстановление, и адсорбция на ИСУП проходит быстрее и более полно.

После взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия при температурах 20 и 60°C графен был проанализирован с использованием сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной и КР спектроскопии. Показано, что состав и морфология, а также размерность вновь образованных фаз не зависит от температуры взаимодействия, поэтому в дальнейшем все данные анализа будут приведены для образцов, полученных при температуре 60°C.

Микрофотографии графеновых пластин поле взаимодействия с раствором 0.01 М NaMnO_4 pH=7 представлены на рисунке 7.25.

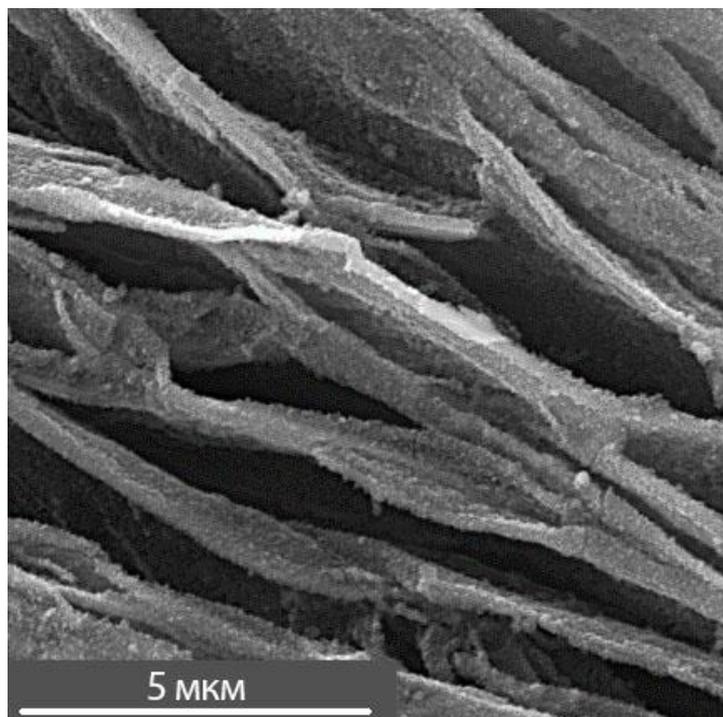


Рисунок 7.25 – Микрофотография графена после взаимодействия с раствором 0.01 М NaMnO_4 при pH7

Очевидно, что нанокристаллы покрывают все поверхности, а не только активные ребра графена, в том числе межслоевые. РФА такого композита (Рисунок 7.26) содержит пики γ - MnO_2 (основная фаза), а также графита (подложки) и примесного β - MnO_2 . Многочисленные кристаллы диоксида марганца хорошо огранены и имеют размерность до 100 нм.

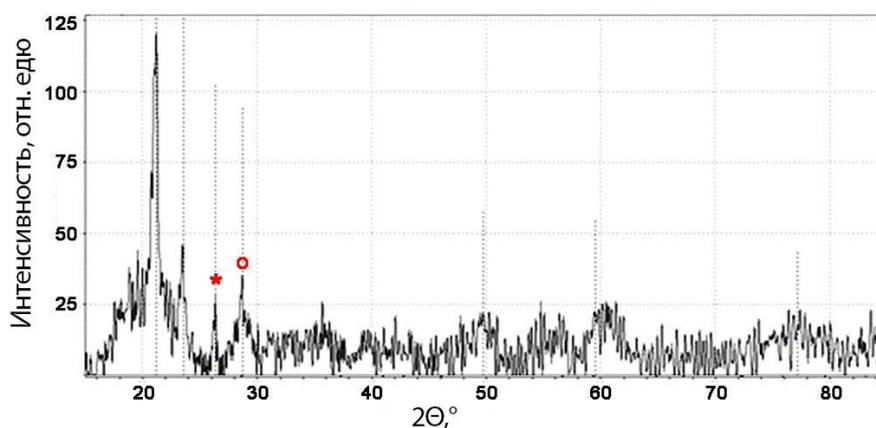


Рисунок 7.26 – Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита «графен – MnO_2 »: * – графит, \circ – β – MnO_2 . Остальные пики соответствуют γ - MnO_2

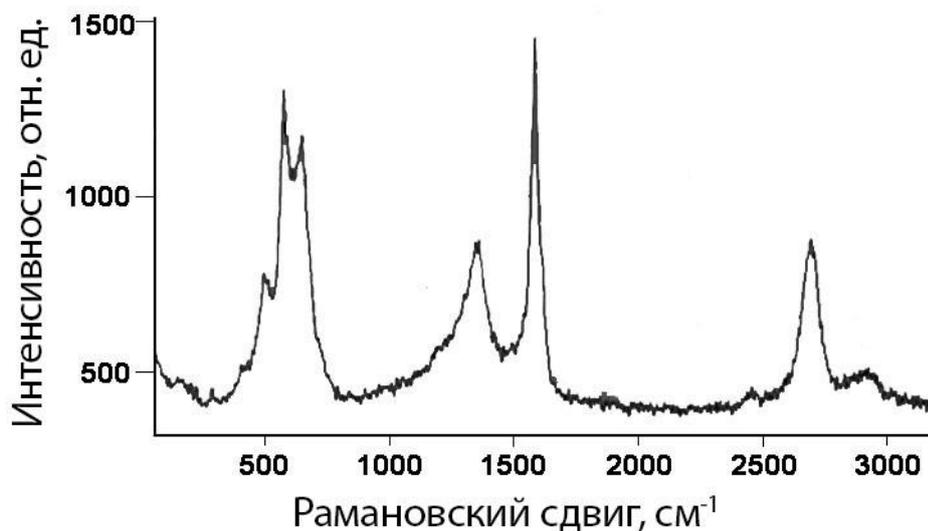


Рисунок 7.27 – Рамановский спектр композита «графен – MnO_2 »

КР спектр этого композита (Рисунок 7.27) содержат все характеристические полосы графена – D на 1350 см^{-1} , G на 1583 см^{-1} , 2D на 2703 см^{-1} , но помимо них в спектре имеются острые высокие выраженные полосы на 566.7 см^{-1} и 641 см^{-1} , которые соответствуют различным модификациям диоксида марганца [187].

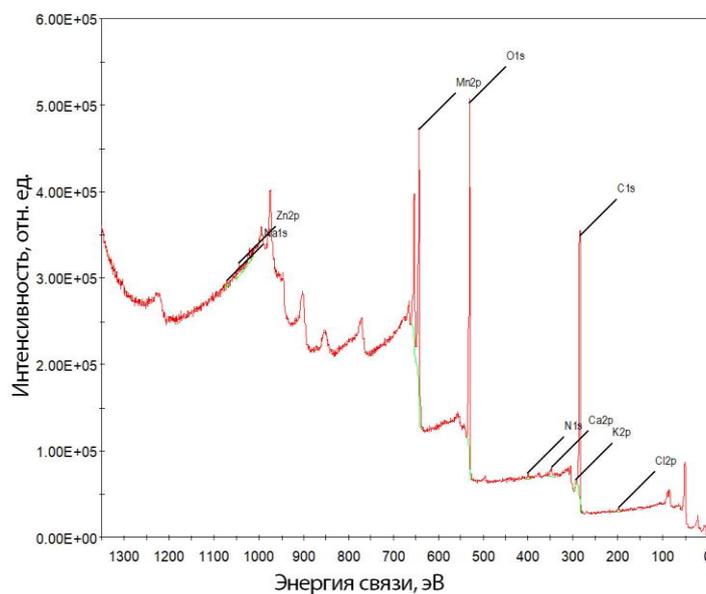


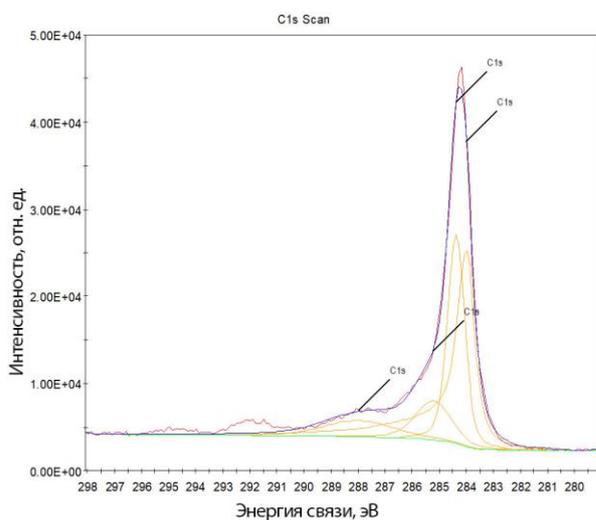
Рисунок 7.28 – Обзорный РФЭС спектр коммерческого графена после взаимодействия с перманганатом натрия при pH7

Обзорный РФЭС спектр коммерческого графена после взаимодействия с перманганатом натрия при pH7 (Рисунок 7.28) помимо пиков углерода на 284.83 эВ , кислорода на 530 эВ , натрия на 1071.3 эВ , марганца на 642.5 эВ содержит также пики

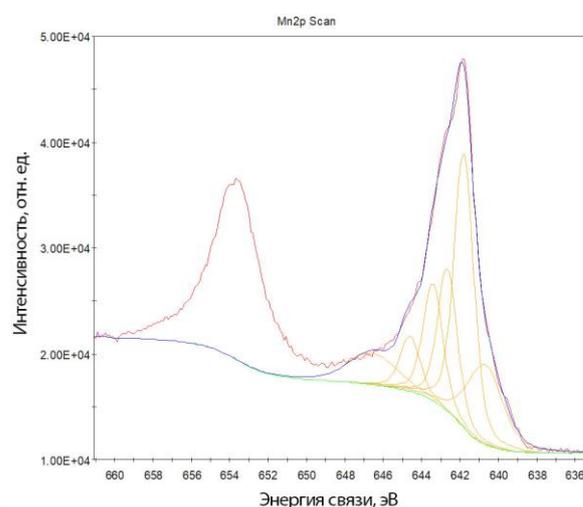
элементов, которые появились в графене в процессе производства, а именно, хлора, калия, азота, кальция и цинка (таблица 7.12). Надо отметить, что содержание натрия в оксидной фазе меньше содержания натрия в ИСУП в 0.01 М растворе перманганата при нейтральной рН. КР спектр и рентгенограмма свидетельствуют о синтезе диоксида марганца вместо манганита натрия при взаимодействии графена с раствором перманганата натрия.

Таблица 7.12 – Идентификация элементов и количественная оценка обзорного РФЭС – спектра графена после взаимодействия с ионами Mn (VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Cl2p	198.72	4297	4.23	0.61
C1s	284.72	304376	1.99	48.95
K2p	292.59	5602.57	1.27	0.16
Ca2p	347.33	11757.33	2.41	0.83
N1s	399.82	7210.29	3.66	1.69
O1s	529.99	408600.1	2.19	33.49
Mn2p	642.52	309327	3.12	12.97
Na1s	1071.34	7356.25	1.92	0.32
Zn2p	1044.75	14317.06	1.43	0.97



а



б

Рисунок 7.29 – РФЭС спектры высокого разрешения коммерческого графена после взаимодействия с перманганатом натрия при рН7: а – C1s, б – Mn2p

В спектре высокого разрешения Mn2p помимо четырехвалентного марганца определяется до 18 ат. % трехвалентного марганца, что несколько ниже, чем для других

изученных углеродных наноматериалов. Разность пиков Mn3s дает величину 4.48 эВ, что хорошо коррелирует с данными для MnO₂ (Mn⁴⁺), где величина разности пиков равна 4.7 эВ.

Таблица 7.13 – Идентификация элементов и количественная оценка РФЭС – спектра высокого разрешения графена после взаимодействия с ионами Mn (VII)

Элемент	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM эВ	Атомные %
Mn3s	84.06	1777.75	3	0
Mn3s	88.54	1194.25	3	0
C1s	284	22545.84	0.83	24.31
C1s	284.37	23987.36	0.74	16.09
C1s	285.22	4446.27	1.57	6.31
C1s	287.97	1878.36	3	5.12
O1s MeO	529.42	51113.41	1.12	21.34
O1s A	530.62	8055.17	1.79	5.39
O1s B	531.82	6464.02	1.79	4.33
O1s C	533.12	5319.68	1.79	3.57
Mn2p _{3/2} (III)	640.7	7552.8	2.18	2.38
Mn2p _{3/2} A	641.8	25898.52	1.23	4.62
Mn2p _{3/2} B	642.66	13472.82	1.23	2.4
Mn2p _{3/2} C	643.41	11002.6	1.23	1.96
Mn2p _{3/2} D	644.6	5217.87	1.23	0.93
Mn2p sat E	646.58	2983.35	3	0.86
Na1s	1070.85	959.25	2.12	0.38

Принимая во внимание полученные различными методами данные можно заключить, что при взаимодействии с раствором перманганата натрия в нейтральной среде при температурах 20 и 60°C на графене образуется нанокomпозиционный материал «графен – диоксид марганца». На всей поверхности графена в результате такого взаимодействия высаживаются кристаллы преимущественно γ -MnO₂ размером не более 100 нм. Удельная поверхность композита «графен – диоксид марганца» уменьшается более, чем в три раза и составляет 45.2 м²/г.

Заключение к главе 7

1. Было проведено сравнительное исследование восстановительных и адсорбционных свойств ТВОГ, коммерческого графена и ИСУП, синтезированной в солевом расплаве на жидком магнии при взаимодействии углеродных наноматериалов с перманганатом натрия в нейтральной среде. Показано, что все три углеродных наноматериала обладают высокой восстановительной способностью – 98.5% у ТВОГ, 99% у графена и 100% восстановление на поверхности ИСУП.

2. При химическом взаимодействии ТВОГ и ИСУП на их поверхности образуется слой манганита натрия. Ионы семивалентного марганца из нейтрального раствора перманганата натрия в количестве 80% восстанавливаются на поверхности как ТВОГ, так и ИСУП до четырехвалентного состояния, около 20 % восстанавливается до трехвалентного состояния. При взаимодействии графена на его поверхности образуется нанокпозиционный материал «графен – диоксид марганца» с размерами кристаллов диоксида марганца до 100 нм.

3. Иерархически структурированные углеродные пленки, синтезированные из глюкозы на поверхности расплавленного магния под слоем расплавленных солей, показали высокую восстановительную и адсорбционную способность при их взаимодействии с раствором перманганата натрия в нейтральной и щелочной средах при температурах от 20 до 80°C. Показано, что повышение температуры с 20 до 80 °C позволяют в 150 раз увеличить скорость восстановления ионов перманганата и адсорбции продуктов восстановления на углеродных наноматериалах, однако, продукты взаимодействия не зависят от температуры процесса. Показано, что в нейтральной и щелочной средах происходит 100% восстановление и адсорбция из 0.01 М – 0.1 М растворов перманганата натрия. Адсорбционная емкость иерархически структурированной углеродной пленки составляет более 450 мг/г ионов марганца.

4. После химического взаимодействия с раствором перманганата натрия в нейтральной и щелочной среде на развитой стороне иерархически структурированной углеродной пленки формируются нанокристаллы натрий – марганцевой шпинели длиной до 100 нм и толщиной до 10 нм. При этом на гладкой стороне пленки практически не образуются кристаллы манганита, что говорит о разной реакционной способности сторон пленки ИСУП с разной структурой и морфологией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика синтеза нового наноуглеродного материала посредством взаимодействия D-глюкозы с жидкими активными металлами (Mg, Al, Zn) в расплавленной эвтектике CsCl – KCl – NaCl при температуре 750°C, в результате которого образуются диспергированные в расплаве пленки (free standing films), состоящие из 100% углерода, толщиной до 1 мкм, длиной и шириной до нескольких миллиметров с удельной поверхностью до 590 м²/г и оксиды соответствующих металлов с размером кристаллитов не более 50 нм.

2. С помощью комплекса методов физико-химического анализа установлено, что сформированные пленки имеют сложную иерархическую структуру и состоят из углерода в sp, sp², и sp³ гибридных состояниях, которые соответствуют β-карбину, графену и кубическому (либо гексагональному) алмазу, соответственно. Одна сторона пленок гладкая, преимущественно состоит из sp² гибридного углерода, другая обладает развитой поверхностью, на которой кристаллиты алмазов расположены в виде непрерывных ступеней с углом между ними, равным 90°.

3. Соотношение разных гибридных форм углерода определяется активностью металла, использованного при синтезе пленки. В ряду Zn –Al –Mg доля карбина остается практически постоянной, а доля наноалмазов размером 5-20 нм растет и зависит от количества образующегося при взаимодействии расплавленного металла с глюкозой атомарного водорода, которое максимально для наиболее активного металла – магния.

4. Предложен механизм образования иерархически структурированной карбин – графен – наноалмазной пленки. При взаимодействии глюкозы первоначально на поверхности жидкой металлической капли под слоем расплавленных солей образуется двуслойный графен, что было показано средствами СЭМ и КР спектроскопии. В ходе дальнейшего роста пленки происходит гидрирование графена атомарным водородом, который присоединяется к атомам внешних слоев графена, что приводит к изменению их типа гибридизации с плоской (sp²) на тетраэдрическую (sp³).

5. Методами синхронного термического анализа и РФЭС установлено, что отжиг ИСУП на воздухе при температуре до 450°C приводит к уменьшению содержания sp³ углерода от 20.7 ат. % до 7 ат. % и увеличению содержания sp гибридного углерода с 11 ат. % до 23 ат. %, при этом температура полного сгорания ИСУП увеличивается от 600°C при наличии 11 ат. % карбина до 660°C для пленки, содержащей 23 ат. % sp углерода.

6. Обнаружено, что на поверхности ИСУП в нейтральном водном растворе $K_2Cr_2O_7$ возможно практически полное восстановление хрома до ионов Cr^{3+} , которые сорбируются на развитой стороне пленки в количестве в 100 раз превышающем удельную сорбционную емкость графена и 50 раз оксида графена.

7. Установлено, что синтезированные ИСУП при 100% восстановлении перманганат-ионов в нейтральной среде показали высокую адсорбционную емкость, которая составляет более 450 мг ионов перманганата/г ИСУП, что в 1.5 больше адсорбционной емкости термически восстановленного оксида графена и в 5 раз больше, чем у коммерческого графена.

8. В результате химического взаимодействия с раствором перманганата натрия в нейтральной и щелочной среде на развитой стороне иерархически структурированной углеродной пленки формируются нанокристаллы натрий-марганцевой шпинели размерами до 100×100 нм и толщиной до 10 нм, являющейся перспективным катодным материалом химических источников тока.

Перспективы дальнейшей разработки темы.

В данной работе основное внимание было сосредоточено на создании нового метода синтеза углеродных наноматериалов иерархически структурированных углеродных пленок при взаимодействии глюкозы с расплавленными активными металлами (алюминием, магнием и цинком) в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов, всесторонней аттестации состава и структуры полученных пленок, а также исследовании термической стойкости и восстановительной и адсорбционной способности ИСУП по отношению к поливалентным катионам – хрома и марганца.

Дальнейшее развитие направления настоящей диссертационной работы будет связано с исследованием синтеза углеродных наноматериалов в расплавленных солях с использованием других углеродных прекурсоров, таких как полисахара, органические кислоты, аминокислоты, возможностью управления структурой и составом углеродных наноматериалов, в том числе допированием азотом, а также продолжением исследования адсорбции катионов тяжелых металлов (никеля, меди, цинка) поверхностью ИСУП, в том числе созданием эффективных углеродных фильтров, и исследованием электрохимической активности композиционного наноматериала «ИСУП-натриевая шпинель» в качестве катодного материала химических источников тока.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ИСУП	иерархически структурированная углеродная пленка
АМ	аллотропная модификация
ТВОГ	термически восстановленный оксид графена
УНТ	углеродная нанотрубка
CVD	химическое газофазное осаждение
ПАВ	поверхностно-активные вещества
FWHM	полная ширина, рассчитанная как разница между максимальным и минимальным значениями аргумента функции, взятыми на уровне, равном половине её максимального значения
КР спектры	спектры комбинационного рассеяния света (Раман – спектры)
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ	сканирующая (растровая) электронная микроскопия
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
Метод БЭТ	метод определения удельной поверхности (Брунауэра – Эммета – Теллера)
ТГА	термогравиметрический анализ
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
SAED	электронной дифракции на отдельных участках
a.e.m.	атомные единицы массы

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Tian Q. Hybrid diamond/graphite films: Morphological evolution, microstructure and tribological properties / Q. Tian, B. Yang, H. Zhuang [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 70. – P. 179–185.
2. Wei J. An amorphous carbon-graphite composite cathode for long cycle life rechargeable aluminum ion batteries / J. Wei, W. Chen, D. Chen [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2018. – V. 34, №6. – P. 983–989.
3. Saravanan A. Bias enhanced nucleation and growth process for synthesizing diamond-based nano-carbon composite materials with excellent electron field emission properties / A. Saravanan, B. R. Huang, C. J. Yeh [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – V. 63. – P. 205–210.
4. Santos N. F. Tuning the field emission of graphene-diamond hybrids by pulsed methane flow CVD / N. F. Santos, U. Zubets, A. F. Carvalho [et al.] // *Carbon*. – 2017. – V. 122. – P. 726–736.
5. Carvalho A. F. Simultaneous CVD synthesis of graphene-diamond hybrid films / A. F. Carvalho, T. Holz, N. F. Santos [et al.] // *Carbon*. – 2016. – № 98. – P. 99–105.
6. Hua A. Direct synthesis of sp-bonded carbon chains on graphite surface by femtosecond laser irradiation / A. Hua, M. Rybachuk, Q-B. Lu, W. W. Duley. // *Applied physics letters*. – 2007. – V. 91. – P. 131906-1–131906-3.
7. Подливаев А. И. Изомеры фуллерена C₄₆ с карбиновыми цепочками / А. И. Подливаев, Л. А. Опенов // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1614–1618.
8. Bao W. 3D hybride porous carbon derived from carbonization of metal organic frameworks for high performance supercapacitors / W. Bao, A. K. Mondal, J. Xu [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 325. – P. 286–291.
9. Eremin A. V. Formation of carbon nanoparticles from the gas phase in shock wave pyrolysis processes / A. V. Eremin // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2012. – V. 38 – P. 1–40.
10. Tang D. Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO₂ in molten salt with an inert Anode / D. Tang, H. Yin, X. Mao [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 114. – P. 567–573.
11. Ge J. Electrochemical deposition of carbon in LiCl-NaCl-Na₂CO₃ melts / J. Ge, S. Wang, L. Hu [et al.] // *Carbon*. – 2016. – V. 98. – P. 649–657.

12. Ijije H. V. Carbon electrodeposition in molten salts / H.V. Ijije, R. C. Lawrence, G. Z. Chen // *Electrode reactions and applications. RSC Adv.* – 2014. – V. 4 – 35808.
13. Yolshina L.A. Diamond synthesis in aluminum matrix in molten alkali-halide at ambient pressure/ L.A.Yolshina, R.V.Muradymov, E.G.Vovkotrub [et al.] // *Diamond & Related Materials* –2015 – V.55 – P.1–11
14. Елшина Л.А. Электрохимический синтез графена в расплавленных солях / Л.А.Елшина, В.А. Елшина // *Расплавы* – 2020 –№6 – С. 578-588
15. Yolshina L.A. A novel electrochemical method for the synthesis of boron doped graphene in the molten salt electrolyte / L.A. Yolshina, E.G. Vovkotrub, V.A. Yolshina [et al.] // *Synthetic Metals* – 2015. – V.205 – P. 85–91
16. Шумилова Т. Г. Алмаз, графит, фуллерен и другие модификации углерода / Т. Г. Шумилова; РАН, УрО, Коми науч. центр, Институт геологии. – Екатеринбург, 2002. – 86 с.
17. Станкевич И. В. Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр / И. В. Станкевич, М. В. Никеров, Д. А. Бочвар // *Успехи химии* – 1984. – Т. 53. – В. 7. – С. 1101–1024.
18. Коршак В. В. Карбиновая аллотропная форма углерода / В. В. Коршак, Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков // *Вестник АН СССР* – 1978. – №1. – С. 70-78.
19. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [et al.] // *Science.* – 2004. – V. 306. – P. 666–669.
20. Cooper D. R. Experimental Review of Graphene / D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni [et al.] // *ISRN Condensed Matter Physics.* – 2012. – V. 2012. – P. 36.
21. Geim A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nature Materials.* – 2007. – V. 6. – P. 183–191.
22. Eletskaa A. V. Graphene: fabrication methods and thermophysical properties / A. V. Eletskaa, I. M. Iskandarova, A. A. Knizhnik [et al.] // *Physics-Uspekhi.* – 2011. – V. 54 (3). – P. 227–258.
23. Robertson J. Amorphous carbon / J. Robertson // *Advances in physics.* – 1986. – V. 35, №4 – P. 317–374.
24. Zhao Y. Cr₂O₃ ultrasmall nanoparticles filled carbon nanocapsules deriving from Cr (VI) for enhanced lithium storage / Y. Zhao, J. Wang, C. Ma [et al.] // *Chemical Physics Letters.* – 2018. – V. 704. – P. 31–36.
25. Hu X. High mobility n-type conductive ultrananocrystalline diamond and graphene nanoribbon hybridized carbon films / X. Hu, Ch. Chen, Sh. Lu // *Carbon.* – 2016. – V. 98 – P. 671–680.

26. Song Y. Challenges and opportunities for graphene as transparent conductors in optoelectronics / Y. Song, W. Fang, R. Brenes [et al.] // *Nanotoday*. – 2015. – V. 10. – P. 681–700.
27. Maia F. C. B. Synthesis of diamond-like phase from graphite by ultrafast laser driven dynamical compression / F. C. B. Maia, R. E. Samad, J. Bettini [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5 – 11812.
28. Batzill M. The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects / M. Batzill // *Surface Science Reports*. – 2012. – V. 67 – P. 83–115.
29. Lim H.-D. Three-dimensionally branched carbon nanowebbs as air-cathode for redox-mediated Li-O₂ batteries / H.-D. Lim, Y. S. Yun, Y. Ko [et al.] // *Carbon*. – 2017. – V. 118. – P. 114–119.
30. Novoselov K. S. A roadmap for graphene / K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo [et al.] // *Nature*. – 2012. – V. 490. – P. 192–200.
31. Soldano C. Production, properties and potential of graphene / C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin // *Carbon*. – 2010. – V. 48. – P. 2127–2150.
32. Dikin D. A. Preparation and characterization of graphene oxide paper / D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, et al. // *Nature*. – 2007. – V. 448. – P. 457–460.
33. Mattevi C. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper / C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – P. 3324–3334.
34. Rollings E. Synthesis and characterization of atomically thin graphene films on a silicon carbide substrate / E. Rollings, G.H. Gweon, S.Y. Zhou [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2006. – V. 67. – P. 2172–2177.
35. Hass. J. Highly ordered graphene for two dimensional electronics / J. Hass. R. Feng, T. Li [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2006. – V. 89. – 143163.
36. Shvidchenko A. V. Colloids of detonation nanodiamond particles for advanced applications / A.V. Shvidchenko E.D. Eidelman, A.Ya. Vul' [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2019. – V. 268 – P. 64–81.
37. Spitsyn B. V. Inroad to modification of detonation nanodiamond / B. V. Spitsyn, J.L. Davidson, M.N. Gradoboev [et al.] // *Diamond & Related Materials*. – 2006. – V. 15 – P. 296 – 299.
38. Grechikhina A.M. Modification and functional properties of detonation nanodiamond / A.M. Grechikhina, M. A. Abaturov, A. E. Alexenko [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* – 2020 – V. 28 – № 4 – P. 325–327.

39. Gamaly, E. G. Mechanism of carbon NT formation in the arc discharge / E. G. Gamaly, T. W. Ebbesen // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. – P. 2083–2089.
40. Guo T. Catalytic growth of SWNT by laser vaporization / T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess [et al.] // *Chemical Physics Letters* – 1995. – V. 243. – P. 49–54.
41. Hafner J. H. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles / J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – V. 296. – P. 195–202.
42. Louis B. High yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethane over iron supported on alumina catalyst / B. Louis G. Gulino, R. Vieira [et al.] // *Catalysis Today*. – 2005. – V. 102–103. – P. 23–28.
43. Сидоренко Д. С. Получение и изучение углеродных нанотрубок / Д. С. Сидоренко, А. В. Вовк, С. А. Кутылев, Г. М. Кузьмичева, А. Б. Дубовский // *Вестник МИТХТ. Химия и технология органических веществ* – 2009. – Т. 4, № 1 – С. 52–59.
44. McEvoy N Synthesis and analysis of thin conducting pyrolytic carbon films / N. McEvoy, N. Peltekis, Sh. Kumar, [et al.] // *Carbon*. – 2012. – V. 50, № 3. – P. 1216–1226.
45. Fanton M. A. Synthesis of thin carbon films on 4H-SiC by low temperature extraction of Si with HCl / M. A. Fanton, J. A. Robinson, M. Hollander [et al.] // *Carbon*. – 2010. – V. 48, № 9 – P. 2671–2673.
46. Беленков Е.А. Ab initio расчеты структуры и свойств алмазоподобных фаз, получаемых из нанотрубок и 3 D графитов / Е. А. Беленков, В. М. Березин, В. А. Грешняков // *Челябинский физико-математический журнал*. – 2017. – Т.2. – В.4. – С. 469–482.
47. Long C. Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance supercapacitors / C. Long, L. Jiang, X. Wu, [et al.] // *Carbon*. – 2015. – V. 93. – P. 412–420.
48. Fuertes A. B., Sevilla. M. High-surface area carbons from renewable sources with a bimodal micro-mesoporosity for high performance ionic liquid-based supercapacitors / Fuertes A. B., Sevilla. M. // *Carbon*. – 2015. – V. 94 – P. 41–52.
49. Li Zh. A sheet-like porous carbon for high-rate supercapacitors produced by the carbonization of an eggplant / Zh. Li, W. Lv, Ch. Zhang [et al.] // *Carbon*. – 2015. – V. 92. – P. 11–14.
50. Cheng P. Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage / P. Cheng, Sh. Gao, P. Zang [et al.] // *Carbon*. – 2015. – V. 93 – P. 315–324.

51. Kawamura H. Electrodeposition of cohesive carbon films on aluminum in a LiCl–KCl–K₂CO₃ melt / Kawamura H., Ito Y., // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2000. – V. 30. – P. 5–71.
52. Siambun N. J. Utilisation of carbon dioxide for electrocarburisation of mild steel in molten carbonate salts / N.J. Siambun, H. Mohamed, D. Hu [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2011. – V. 158. – H1117.
53. Kaplan V. Titanium carbide coating of titanium by cathodic deposition from a carbonate melt / V. Kaplan, E. Wachtel, I. Lubomirsky // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159, № 11. – P. 159–161.
54. Новоселова И. А. Электровосстановление диоксида углерода в солевых расплавах / И. А. Новоселова, С. В. Кулешов, А. О. Омельчук [и др.] // *Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки. Збірник наукових праць за матеріалами XI Міжнародної науково-практичної конференції, 20 – 21 грудня 2018 року Полтава, Україна*, с. 117–127.
55. Norikawa Y. Electrochemical Synthesis of Diamond in Molten LiCl–KCl–K₂CO₃–KOH / Y. Norikawa, Y. Horiba, K. Yasuda [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2023. – V. 170.
56. Yolshina V. A. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films / V. A. Yolshina, L. A. Yolshina, V. A. Elterman [et al.] // *Materials and Design*. – 2017, - V. 135 – P. 343–352.
57. Elshina L.A. Synthesis of a Nanocrystalline α -Al₂O₃ Powder in Molten Halides in the Temperature Range 700–800°C / L. A. Elshina, V. A. Elshina // *Russian Metallurgy (Metally)*, - 2020. – V. 2020, №. 2 – P. 138–141.
58. Николичев Д. Е. Химический анализ твердотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Учебное пособие / Д. Е. Николичев, А. В. Боряков, С. И. Сурадин. – Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2014. – 73 с.
59. Hoffman S. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. // Springer Berlin Heidelberg – 2012. – P. 528.
60. Богатырева В. В. Оптические методы обработки информации. Учебное пособие. / В. В. Богатырева, А. Л. Дмитриев. – СПб: СПбГУИТМО, 2009. – 74 с.
61. Просвечивающие микроскопы: принцип работы и преимущества. – Текст // *Молодой ученый*. – 2018. – № 1 (187). – URL: <https://moluch.ru/archive/187/76456/> (дата обращения: 06.02.2024).

62. Штанский Д. В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д. В. Штанский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева) – 2002. – т. XLVI, №5 – С. 81–89.
63. Shtansky D. V. Characterization of nanostructured multiphase Ti–Al–B–N thin films with extremely small grain size / D. V. Shtansky, K. Kaneko, Y. Ikuhara [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 148 – P. 206–215.
64. Rud A.D. Effect of carbon allotropes on the structure and hydrogen sorption during reactive ball-milling of Mg–C powder mixtures / A.D. Rud, A. M Lakhnik. // International journal of hydrogen energy. – 2012. – V. 37 – P. 4179–4187.
65. Богданов С. П. Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов: методические указания. / С. П. Богданов. – СПб: СПбГТИ. – 2013. – 27 с.
66. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. / А. И. Китайгородский. – М.-Л.: ГИТТЛ. – 1952. – 589 с.
67. Rietveld H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures / H. M. Rietveld // Journal of Applied Crystallography. – 1969. – V. 2 (2) – P. 65–71.
68. Fayos J. H. Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition / J. H. Fayos // Journal of Solid-State Chemistry 148. – 1999. – P. 278–285.
69. Zou Q. Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation / Q. Zou, Y.G. Li, L.H. Zou [et al.] // Materials Characterization. – 2009. – V. 60. № 11. – P. 1257–1262.
70. Khanna R. Formation of carbyne-like materials during low temperature pyrolysis of lignocellulosic biomass: A natural resource of linear sp carbons / R. Khanna, M. Ikram-Ul-Haq, A. Rawal [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – P. 1–8.
71. Denisov V. N. First-principles, UV Raman, X-ray diffraction and TEM study of the structure and lattice dynamics of the diamond–lonsdaleite system / V. N. Denisov, B. N. Mavrin, N. R. Serebryanaya [et al.] // Diamond & Related Materials. – 2011. – V. 20. – P. 951–953.
72. Cai Z. Synthesis of a new orthorhombic form of diamond in varying-C VN films: Microstructure, mechanical and tribological properties / Z. Cai, J. Pu, L. Wang [et al.] // Applied Surface Science. – 2019. – V. 481. – P. 767–776.
73. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A. C. Ferrari // Solid State Communications. – 2007. – V. 143. – P. 47–57.

74. Malard L. M. Raman spectroscopy in graphene / L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus [et al.] // *Physics Reports*. – 2009. – V. 473 – P. 51–87.
75. Ouyang Y. Surface-enhanced Raman scattering studies of few-layer graphene on silver substrate with 514 nm excitation / Y. Ouyang, L. Chen // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – V. 992 – P. 48–51.
76. Zeng Q. Optimizing hydrogen plasma etching process of preferred (110)-textured diamond film / Q. Zeng, L. Wang, L. Shi [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2013. – V. 228. – P. S379–S381.
77. Shi L. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. / L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga [et al.] // *Nature Materials*. – 2016. – V.15, №6. – P. 634–639.
78. Milani A. Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires / A. Milani, M. Tommasini, V. Russo [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – V. 6, – P. 480–491.
79. Lucotti A. Evidence for Solution-State Nonlinearity of sp-Carbon Chains Based on IR and Raman Spectroscopy: Violation of Mutual Exclusion. / A. Lucotti, M. Tommasini, D. Fazzi, [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009 – V. 131. – P. 4239–4244.
80. Wen L. Low-temperature synthesis of few-layer graphene / L. Wen, Z. Song, J. Ma, W. Meng [et al.] // *Materials Letters*. – 2015. – V. 160. – P. 255–258.
81. Стрелецкий О. А. Структурные свойства тонких пленок, полученных магнетронным распылением полидиацетиленa / О. А. Стрелецкий, И. А. Завидовский, О. Ю. Нищак [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2020. – том 62, вып. 11. – С. 1936–1942.
82. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A. C. Ferrari, J. Robertson // *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 2004. – V. 362. – 1824.
83. Arnault J. C. Etching mechanism of diamond by Ni nanoparticles for fabrication of nanopores / J. C. Arnault, D. Eon, C. Hébert [et al.] // *Carbon*. – 2022. – V. 59. – P. 448–456.
84. Мельник Н. Н. Спектры комбинационного рассеяния света карбинофуллереновых структур / Н. Н. Мельник, Д. Ю. Коробов, О. С. Пляшечник [и др.] // *Краткие сообщения по физике ФИАН* – 2013. – №7. – С. 24–28.
85. Tuinstra F. Raman spectrum of graphite / F. Tuinstra, J. L. Koenig // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – V. 53. – P. 1126–1130.
86. Vanin M. Graphene on metals: A van der Waals density functions study / M. Vanin, J. J. Mortensen, A. K. Kelkkanen [et al.] // *Physical review B*. – 2010. – V. 87. – 081408.

87. Sharma R. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy / R. Sharma, N. Chadha, P. Saini // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2017. – V. 55 – P. 625–629.
88. Kadam M. M. Synthesis, characterization and application of c-MnO₂/graphene oxide for the selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to corresponding carbonyl compounds / M. M. Kadam, K. B. Dhopte, N. Jha, [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2016. – V.40. – 1436.
89. Judai K. Low-Temperature Production of Genuinely Amorphous Carbon from Highly Reactive Nanoacetylide Precursors / K. Judai, N. Iguchi, Y. Hatakeyama // Publishing Corporation *Journal of Chemistry*. – 2016. – V. 2016. – Article ID 7840687.
90. Kavan L. Electrochemical carbon / L. Kavan // *Chemical Reviews*. – 1997. – V. 97, №.8. – P. 3061–3082.
91. Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects / A. Erdemir, C. Donnet // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2006. - V. 39, №18. – R311.
92. Turgeon S., Paynter R.W. On the determination of carbon sp²/sp³ ratios in polystyrene polyethylene copolymers by photoelectron spectroscopy / S. Turgeon, R. W. Paynter // *Thin Solid Films*. – 2001. – V. 394 – P. 44–48.
93. Duan X. Surface-tailored nanodiamonds as excellent metal-free catalysts for organic oxidation / X. Duan, Zh. Ao, D. Li [et al.] // *Carbon*. – 2016. – V. 103 – P. 404–411.
94. Sun Y. Reductive Alkylation of Anthracite: Edge Functionalization / Y. Sun, O. Kuznetsov, L. B. Alemany [et al.] // *Energy Fuels* – 2011. – V. 25. – P. 3997–4005.
95. Sun Y. Structural Dislocations in Anthracite / Y. Sun, L. B Alemany., W. E. Billups [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2011. – V. 2. – P. 2521–2524.
96. Sun Y. Functionalization by Reductive Alkylation and Mapping of a Subbituminous Coal by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy / Y. Sun, A. Mukherjee, O. Kuznetsov, [et al.] // *Energy Fuels* – 2011. – V. 25. – P. 1571–1577.
97. Krueger, A. The Structure and Reactivity of Nanoscale Diamond / A. Krueger // *Journal of Materials Chemistry* – 2008. – V. 18. – P. 1485–1492.
98. Zumeta I. Comparative study of nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes based on characteristics of nanopowder used / I. Zumeta, R. Espinosa, J. A. Ayllón [et al.] // *Solar Energy Materials & Solar Cells* – 2003. – V. 76 – P. 15–24.
99. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы. / А. И. Гусев, А. А. Ремпель – М.: Физматлит. – 2001. – С.224.

100. Hu J. Thermolytic formation and microstructure of $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ mixed oxide anodes from chloride precursors / J. Hu, J. Zhang, Ch. Cao // *Thermochimica Acta*. – 2003. V. 403 – P. 257-266.
101. Marote P. Influence of spectator ions on the reactivity of divalent metal salts in molten alkali metal nitrates. Morphology of the resulting metal oxide / P. Marote, C. Matei, C. Sigala [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2005. – V. 40 – P. 1–11.
102. Li P. G. Raman and photoluminescence properties of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ microcones with hierarchical and repetitive superstructure / P. G. Li, M. Lei, W. H. Tang // *Materials Letters* – 2010. – V. 64 – P. 161–163.
103. Spitsyn B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces / B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin // *Journal of Crystal Growth*. – 1981. – V. 52 (1) – P. 219–226.
104. Yao Y., Monolayer graphene growth using additional etching process in atmospheric pressure chemical vapor deposition / Y. Yao, C. Wong // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 5203–5209.
105. Antipina L. Yu. Converting Chemically Functionalized Few-Layer Graphene to Diamond Films: A Computational Study / L. Yu. Antipina, P. B. Sorokin // *The Journal of Physical Chemistry. C* – 2015. – V. 119. – P. 2828–2836.
106. Kvashnin A. G. Phase Diagram of Quasi-Two-Dimensional Carbon, From Graphene to Diamond / A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, B. I. Yakobson [et al.] // *Nano Letters*. – 2014. – V. 14. – P. 676–681.
107. Zhu L. Formation and Electronic Properties of Hydrogenated Few Layer Graphene / L. Zhu, H. Hu, Q. Chen [et al.] // *Nanotechnology*. – 2011. – V. 22. – 185202.
108. Odkhuu D. Conversion of Multilayer Graphene into Continuous Ultrathin sp^3 -bonded Carbon Films on Metal Surfaces / D Odkhuu, D. Shin, R. S. Ruoff [et al.] // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – 3276.
109. Rajasekaran S. Interlayer Carbon Bond Formation Induced by Hydrogen Adsorption in Few-layer Supported Graphene / S. Rajasekaran, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2013. – V. 111. – 085503.
110. Touhara H. On the Structure of Graphite Fluoride. / H. Touhara, K. Kadono, Y. Fujii [et al.] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1987. – V. 544 – P. 7–20.
111. Barboza A. P. M. A. Room-temperature Compression-induced Diamondization of Few-layer Graphene / A. P. M. Barboza, M. H. D. Guimaraes, D. V. P. Massote, [et al.] // *Advanced Materials*. – 2011. – V. 23 – P. 3014–3017.

112. Квашнин А.Г. Особенности образования новых квазидвумерных наноструктур и их физические свойства / А.Г. Квашнин. – Москва: Кандидатская диссертация, 2015 – 132 с.
113. Venables J. Introduction to Surface and Thin Film Processes. / J. Venables. – Cambridge: Cambridge University Press, 2000. – 392 p. ISBN- 0521785006.
114. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
115. Tomilin L.F. 2D diamond structures in multilayer graphene: Simulation and experimental observation / L.F. Tomilin, S. V. Erohin, N. A. Nebogatikova [et al.] // Carbon. – 2024. – V. 220. – 118832.
116. Narayana J. Direct conversion of amorphous carbon into diamond at ambient pressures and temperatures in air / J. Narayana, A. Bhaumik // Applied Materials 3. – 2015. – V. 100702, №3 – P. 100702-1–100702-11.
117. Piazza F. Low temperature, pressure less sp^2 to sp^3 transformation of ultrathin, crystalline carbon films / F. Piazza, K. Gough, M. Monthieux [et al.] // Carbon. – 2019. – V. 145 – P. 10–22.
118. Iqbal S. A comparative study on finding an effective root for the introduction of hydrogen into microplasma during diamond growth / S. Iqbal, M. Sh. Rafique, S. Akhtar [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2018. – V. 122. – P. 72–86.
119. Heimann R. B. Linear finite carbon chains (carbynes): their role during dynamic transformation of graphite to diamond, and their geometric and electronic structure / R. B. Heimann // Diamond and Related Materials. – 1994. – V. 3, №9. – P. 1151-1157.
120. Choi Y. Ch. Cycling heating and mechanical properties of CNT cement composite / Y. Ch. Choi // Composite structures. – 2021. – V. 256. – 113104.
121. Wang Y. Study the mechanism that carbon nanotubes improve thermal stability of polymer composites: An ingenious design idea with coating silica on CNTs and valuable in engineering applications / Y. Wang, X. Qiu, J. Zheng // Composites Science and Technology. – 2018. – V. 167. – P. 529–538.
122. Nan H. Y. The thermal stability of graphene in air investigated by Raman spectroscopy / H. Y. Nan, Zh. H. Ni, J. Wang [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. – 2013. – V. 44. – P. 1018–1021.
123. Liu F. Thermal stability of graphene in inert atmosphere at high temperature / F. Liu, M. Wang, Y. Chen [et al.] // Journal of Solid-State Chemistry. – 2019. – V. 276. – P. 100–103.
124. Landi B. J. Thermal oxidation profiling of single-walled carbon nanotubes / B. J. Landi, C. D. Cress, C. M. Evans [et al.] // Chemistry of Materials. – 2005. – V. 17 – P. 6819–34.

125. Musumeci A. W. Thermal decomposition and electron microscopy studies of single-walled carbon nanotubes / A. W. Musumeci, G. G. Silva, W. N. Martens [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2007. – V.88 – P. 885–91.
126. Bannov A. G. Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation / A. G. Bannov, M. V. Popov, P. B. Kurmashov // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – V. 142. – P. 349–370.
127. Tsugawa K. Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100°C from low-temperature plasma / K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, [et al.] // *Physical review B*. – 2010. – V. 82. – 125460.
128. Sharaf El-Deen S. E. A. Synthesis of sludge@carbon nanocomposite for the recovery of As (V) from wastewater / S. E. A. Sharaf El-Deen, F. Zhang // *Procedia Environmental Sciences*. – 2012. – V. 16. – P. 378 – 390.
129. Ma Y. Carbon nanotube supported sludge biochar as an efficient adsorbent for low concentrations of sulfamethoxazole removal / Y. Ma, L. Yang, L. Wu [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2020. – V. 718. – 137299.
130. Peng J. Hydrogen existence state of a hydrogenated amorphous carbon coating and its thermal stability / J. Peng, M. Yang, J. Bi [et al.] // *Diamond & Related Materials*. – 2019. – V. 99. – 107535.
131. Shen Y. Revealing hidden endotherm of Hummers' graphene oxide during low-temperature thermal reduction / Y. Shen, V. Boffa, I. Corazzari [et al.] // *Carbon*. – 2018. – V. 138 – P. 337–47.
132. Sladkov A.M. Carbyne — a new allotropic form of carbon / A. M. Sladkov // *Sci Rev Sect B*. – 1981. – V. 3. – P. 75–110.
133. Deng Y. Mapping temperature and confinement dependence of carbene formation within carbon nanotubes / Y. Deng, S. W. Cranford // *Carbon*. – 2019. – V. 141. – P. 209-217.
134. Kimura Y. Growth process of carbyne crystals by synchrotron irradiation / Y. Kimura, C. Kaito, K. Hanamoto [et al.] // *Carbon*. – 2020. – V. 40. – P. 1043–1050.
135. Hotova G. Optimization of oxygen chemisorption on the carbon surface based on kinetic analysis of isothermal thermogravimetry / G. Hotova, V. Slovák // *Thermochimica Acta*. – 2018. – V. 666. – P. 82–90.
136. Wuan R. A. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids / R.A. Wuan, F.E. Okieimen, J.A. Imborvungu // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2010. – V. 7. – P. 485–496.

137. Li L. Chemical filtration of Cr (VI) with electrospun chitosan nanofiber membranes / L. Li, Y. Li, C. Yang // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V. 140. – P. 299–307.
138. Alvarez – Ayuso E. Purification of chromium (VI) finishing wastewaters using calcined and uncalcined Mg – Al –CO₃ – hydrotalcite / E. Alvarez –Ayuso, H. W. Nugteren // *Water Research*. – 2005. – V. 39(12). – P. 2535–2542.
139. Terry P. A. Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite / P. A. Terry // *Chemosphere*. – 2004. – V. 57 – P. 541–546.
140. Sun J. Removal of Cr⁶⁺ from wastewater via adsorption with high-specific-surface-area nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from silkworm cocoon / J. Sun, Zh. Zhang, J. Ji, M. Dou, F. Wang // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 405. – P. 372–379.
141. Kong X. Synthesis of zeolite-supported microscale zero-valent iron for the removal of Cr⁶⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution / X. Kong, Zh. Han, W. Zhang, L. Song, H. Li // *Journal of Environmental Management*. – 2016. – V. 169. – P. 84–90.
142. Kurnosov D. Development of a Bentonite Clay/Carbon Nanotubes Composite for Liquid-Phase Adsorption / D. Kurnosov, A. Burakov, I. Burakova // *Materials Today: Proceedings*. – 2019. – V. 11. – P. 398–403.
143. Abukhadra M. R. Facile conversion of kaolinite into clay nanotubes (KNTs) of enhanced adsorption properties for toxic heavy metals (Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Cr⁶⁺) from water / M. R. Abukhadra, B. M. Bakry et al. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2019. – V. 374. – P. 296–308.
144. Jorge M. J. Data on the removal of metals (Cr³⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺) from aqueous solution by adsorption using magnetite particles from electrochemical synthesis / M. J. Jorge, M. C. Nilson, H. R. Aracely, F. Machuca-Martínez // *Data in brief*. – 2019. – V. 24. – P. 103956.
145. Habiba U. Chitosan/ (polyvinyl alcohol)/zeolite electrospun composite nanofibrous membrane for adsorption of Cr⁶⁺, Fe³⁺ and Ni²⁺ / U. Habiba, A. M. Afifi, A. Salleh, B. Ch. Ang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2017. – V. 322. – P. 182–194.
146. Srirattanapibul S. Photo catalytic reduction of Cr⁶⁺ by ZnO decorated on reduced graphene oxide (rGO) Nanocomposites / S. Srirattanapibul, I-M. Tang, S. Tongue // *Materials Research Bulletin*. – 2020. – V. 122. – P. 110705.
147. Eshishan N. Performance studies removal of chromium (Cr⁶⁺) and lead (Pb²⁺) by oil palm frond (OPF) adsorbent in aqueous solution / N. Sh. Eshishan, N. Sapawe // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – V. 5. – P. 21897–21904.

148. Ozdemir S. Simultaneous preconcentrations of Co^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} ions by *Bacillus altitudinis* immobilized nanodiamond prior to their determinations in food samples by ICP-OES / S. Ozdemir, E. Kilinc, K.S. Celik [et al.] // *Food Chemistry*. – 2017. – V. 215. – P. 447–453.
149. Sambaza Sh. S. Polyethyleneimine-carbon nanotube polymeric nanocomposite adsorbents for the removal of Cr^{6+} from water / Sh. S. Sambaza, M. L. Masheane, S. P. Malinga, [et al.] // *Physics and Chemistry of the Earth*. – 2017. – V. 100. – P. 236–246.
150. Srivastava S. K. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from waste slurry generated in local fertilizer plants / S. K. Srivastava, R. Tyagi, N. Pant // *Water Research* – 1989. – V. 23 (9) – P. 1161–1165.
151. Fierro S. Highly sensitive detection of Cr^{6+} on boron doped diamond electrodes / S. Fierro, T. Watanabe, K. Akai, Y. Einaga // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 82. – P. 9– 11.
152. Bettini L. G. Interfacial properties of a carbyne-rich nanostructured carbon thin film in ionic liquid / L. G. Bettini, F. D. Foglia, P. Piseri [et al.] // *Nanotechnology*. – 2016. – V. 27. – P. 11.
153. Неорганическая химия в 3т./ Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов, Кн.1: Учебник для студ. высш. учеб. заведений. Москва: Академия, 2007. – 352 с.
154. Сайт компании BT-Corp [Электронный ресурс]. URL: <https://www.bt-corp.co/> (дата обращения – 17.09.2022).
155. Karri R. R. Improving efficacy of Cr (VI) adsorption process on sustainable adsorbent derived from waste biomass (sugarcane bagasse) with help of ant colony optimization / R. R. Karri, J.N. Sahub, B.C. Meikap // *Industrial Crops & Products*. – 2020. – V. 143. – 111927.
prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies / N. K. Mondal, S.Chakraborty // *Applied Water Science*. – 2020. – V. 10. – P.61.
157. Hu J. Adsorption and Reduction of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Multiwalled Carbon Nanotubes / J. Hu, S. W. Wang, D. D. Shao, Y. H. Dong, J. X. Li, X. K. Wan // *The Open Environmental Pollution & Toxicology Journal*. – 2009. – V. 1. – P. 66–73.
158. Li L. Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment / L. Li, Ch. Luo, X. Li [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2014. – V. 66. – P. 172–178.
159. Samuel M. S. Efficient removal of Chromium (VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nanocomposite / M. S. Samuel, J. Bhattacharya, S. Raj [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – V. 121. – P. 285–292.

160. Gerhardt R. Development of chitosan/Spirulina sp. blend films as biosorbents for Cr⁶⁺ and Pb²⁺ removal. / R. Gerhardt, B. S. Farias, J. M. Moura [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – V. 155. – P. 142–152.
161. Dehghani M. H. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated waste newspaper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies / M. H. Dehghani, D. Sanaei, I. Ali [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. V. 215. – P. 671–679.
162. Fu F. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review / F. Fu, Q. Wang // *J. Environ. Manage.* – 2011. – V. 92. – P. 407–418.
163. Ghobadi Sh. Adsorption and reduction coupling of permanganate on MoS₂: Water treatment and metal ion separation / Sh. Ghobadi, B. Samiey, A. Ghanbari // *Journal of Solid-State Chemistry*. – 2021. – V. 304. – 22588.
164. Ghobadi Sh. Comparison of Kinetics of Adsorption of Permanganate on Co-Al-Layered Double Hydroxide and MoS₂ Nanocompounds / Sh. Ghobadi, B. Samiey, E. Esmaili, [et al.] // *Acta Chimica Slovenica*. – 2023. – V. 70. – P. 44–58.
165. Chen F. Simultaneous efficient adsorption of Pb²⁺ and MnO₄⁻ ions by MCM-41 functionalized with amine and nitrilotriacetic acid anhydride / F. Chen, M. Hong, W. You [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 357. – P. 856–865.
166. Ahmed I. A. Insights into the Mn (VII) and Cr (VI) Adsorption Mechanisms on Purified Diatomite/MCM-41 Composite: Experimental Study and Statistical Physics Analysis / I. A. Ahmed, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – V. 9. – 814431.
167. Bani-Atta S. A. Potassium permanganate dye removal from synthetic wastewater using a novel, low-cost adsorbent, modified from the powder of *Foeniculum vulgare* seeds / S. A. Bani-Atta // *Scientific Reports*. – 2022. – V. 12. – 4547.
168. Verma R. Kr. An efficient technique for removal of K⁺ and MnO₄⁻ ions through adsorption in aqueous solution by using activated charcoal / R. Kr. Verma, R. Kapoor, Sh. Kr. Gupta [et al.] // *The Pharmaceutical and Chemical Journal*. – 2014. – V. 1(2). – P. 20–25.
169. Egbosiuba T. C. Enhanced adsorption of As (V) and Mn (VII) from industrial wastewater using multi-walled carbon nanotubes and carboxylated multi-walled carbon nanotubes / T.C. Egbosiuba, A.S. Abdulkareem, A.S. Kovo [et al.] // *Chemosphere*. – 2020. – V. 254. – 126780.
170. Kumar N. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D LiMn₂O₄ as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery / N. Kumar., J. R. Rodriguez, V. G. Pol [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 463. – P. 132–140.

171. Chen L. Integrated nanocomposite of LiMn_2O_4 /graphene/carbon nanotubes with pseudocapacitive properties as superior cathode for aqueous hybrid capacitors / L. Chen, D. Li, X. Zheng [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 842. – P. 74–81.
172. Kano N. Adsorption of Rare Earth Elements (REEs) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMnO_4) / N. Kano, M. Pang, Y. Deng [et al.] // *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*. – 2017. – V. 6. – P. 51–61.
173. Zhang J. Phenol Removal from Water with Potassium Permanganate Modified Granular Activated Carbon / J. Zhang // *Journal of Environmental Protection*. – 2013. – V. 4, № 5. – P. 411–417.
174. Prasankumar T. Expeditious and eco-friendly synthesis of spinel LiMn_2O_4 and its potential for fabrication of supercapacitors / T. Prasankumar, J. Vigneshwaran, M. Bagavathi [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 834. – 155060.
175. Kumar R. Synthesis and characterization of sucrose derived carbon/ MnO_2 nanocomposite / R. Kumar, A. Soam // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – V. 35. – P. 76–78.
176. Tabassam R. Electrochemical investigation of LiMn_2O_4 /asphalt and LiMn_2O_4 /bituminous coal based cathode composites for efficient lithium-ion battery / R. Tabassam, F. Alvi, N. Aslam [et al.] // *Materials Letters*. – 2021. – V. 302. – 130275.
177. Freitas Neto D. B. The role of nanoparticle concentration and CNT coating in high-performance polymer-free micro/nanostructured carbon nanotube-nanoparticle composite electrode for Li intercalation / D. B. Freitas Neto, F. F. S. Xavier, E. Y. Matsubara [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – V. 858. – 113826.
178. Molenda M. Electrochemical properties of $\text{C/LiMn}_2\text{O}_4 - y\text{S}_y$ ($0 < y < 0.1$) composite cathode materials / M. Molenda, R. Dziembaj, Z. Piwowarska [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 88–92.
179. Yue H. J. Hydrothermal synthesis of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$ composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability / H. J. Yue, X. K. Huang, D. P. Lv [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 5363–5367.
180. Dorogova V. A. Synthesis of hybrid carbon nanocomposites with potassium spinel KMn_2O_4 at low temperatures in a neutral medium / V. A. Dorogova, L. A. Elshina // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2022. – V. 2022, № 8. – P. 906–913.
181. Ротинян А. Л. Теоретическая электрохимия. / А. Л. Ротинян, К. И. Тихонов, И. А. Шохина – Л.: Химия, 1981. – С.423.
182. Trócoli R. Self-discharge in Li-ion aqueous batteries: A case study on LiMn_2O_4 / R. Trócoli, A. Morata, C Erinwingbovo [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2021. – V. 373. – 137847.

183. Taddesse P. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of LiMn_2O_4 and $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ cathode materials / P. Taddesse, H. Gebrekiros, G. Semu [et al.] // *Results in Materials*. – 2021. – V. 12. – 100224.

184. Biesinger M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. / M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257. – 2717.

185. Центр обучения рентгеновской спектроскопии [Электронный ресурс]. – URL: <https://xpssimplified.com> (дата обращения – 16.04.2024).

186. Al-Gaashani R. XPS and structural studies of high-quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods / R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45, № 11. – P. 14439–14448.

187. Kadam M. M. Synthesis, characterization and application of C– MnO_2 /graphene oxide for the selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to corresponding carbonyl compounds / M. M. Kadam, K. B. Dhopte, N. Jha [et al.] // *New J. Chem*. – 2016. – V. 40. – 1436.