

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВТЭ УрО РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
СИНТЕЗ НОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В
СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

по результатам подготовленной
научно-квалификационной работы (диссертации)

ФИО Елшина Варвара Андреевна

Направление подготовки 04.06.01 Химические науки

Профиль (направленность) программы 02.00.05 Электрохимия

Структурное подразделение (лаборатория/отдел) лаборатория химических источников тока

Аспирант _____ /Елшина В.А. /

Елшина В.А.
подпись

Научный руководитель _____ / Елшина Л.А. /

Елшина Л.А.
подпись

Руководитель структурного подразделения _____ / Елшина Л.А. /

Елшина Л.А.
подпись

Екатеринбург, 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Углерод - один из самых распространенных элементов в окружающей среде и организме человека. Углерод может существовать в нескольких аллотропных модификациях в зависимости от гибридизации. К самым распространенным аллотропам углерода относятся алмаз (sp^3 - гибридизация), графит, графен и его производные (sp^2 -гибридизация), а также карбин (sp -гибридизация). Углеродные наноматериалы обладают замечательными свойствами, такими как высокая проводимость, высокая удельная площадь поверхности, отличная химическая и механическая стабильность. Возможности природных аллотропов углерода хорошо изучены.

Поэтому в последние годы в мире было предпринято большое количество исследований, направленных на разработку новых углеродных нанокомпозитов и их применении в качестве материалов в химических источниках тока, солнечных батареях и суперконденсаторах, как адсорбент при очистке воды, а также в биомедицине.

В настоящее время, помимо хорошо известных и изученных углеродных наноматериалов (графен, оксид графена, углеродные нанотрубки, наноалмазы), которые, как правило, состоят из одной аллотропной модификации углерода - sp^2 или sp^3 , синтезируются иерархически структурированные углеродные нанокомпозитные материалы, которые часто состоят из смеси различных аллотропных модификаций углерода, например, графит-УНТ [14], S-легированный нитрид углерода / оксид графена [15], 3D-графен / высокодисперсные наноалмазы, наногбриды. [16 Основное применение иерархически структурированных и мезопористых углеродных наноматериалов - электродные материалы в химических источниках тока и суперконденсаторах [18-20]. Иерархически структурированный углерод в его активированной форме также оказался отличным адсорбентом в мультидисциплинарных областях, таких как адсорбция, разделение и каталитические процессы для удаления неорганических, таких как катионы тяжелых металлов: хрома, ртути, свинца и т.д. [15, 21-23] и органических загрязнителей [24].

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

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.

Таким образом, разработка и синтез новых углеродных материалов, которые будут обладать свойствами, отличными от природных аллотропов углерода, исследования их структуры и физико-химических свойств, является чрезвычайно актуальной задачей, решение которой может найти практическое применение в технологии очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, а также в качестве катодных материалов в химических источниках тока.

Цель работы заключается в создании нового углеродного наноконпозиционного материала с иерархической структурой, исследовании взаимосвязи физико-химических условий преобразования углеродистых веществ (термический отжиг) с изменениями их состава и структуры для возможного применения в качестве адсорбента для удаления солей тяжелых металлов из загрязненной воды.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза, получение и аттестация микроструктуры, химического и фазового состава иерархически структурированного углеродного наноконпозиционного материала, состоящего из углерода в sp^2 , sp^3 и sp – гибридном состоянии, исследование влияния металла-катализатора на структуру и свойства углеродного наноконпозита.

2. Разработка механизма синтеза иерархически структурированного углеродного наноконпозиционного материала при химическом взаимодействии глюкозы в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов на поверхности капли расплавленного металла.

3. Исследование влияния термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав иерархически структурированных углеродных наноконпозиционных материалов (ИСУНМ).

4. Изучение процессов одновременного восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома на поверхности иерархически структурированного углеродного конпозита в нейтральной среде.

5. Исследование образования шпинелей состава $MeMn_2O_4$ (где Me- Li, Na, K) на поверхности углеродного наноконпозита при химическом взаимодействии его с водным

раствором перманганата щелочного металла в нейтральной среде в зависимости от температуры и времени взаимодействия.

6. Исследование электрохимических характеристик нанокomпозиционного материала KMn_2O_4 /иерархически структурированный углерод в качестве катодного материала в цинк-ионном аккумуляторе с щелочным электролитом.

Научная новизна:

1. При пиролизе твердых органических прекурсоров на расплавленном металлическом катализаторе под слоем расплавленных хлоридов щелочных металлов впервые синтезирована новая углеродная структура- иерархически упорядоченная графен - наноалмазная пленка со значительными геометрическими размерами – до 200 мкм в длину и ширину толщиной до 1 мкм.

2. Показано, что соотношение различных гибридизированных состояний углерода в пленке может существенно меняться при замене менее активного металла-катализатора цинка на магний.

3. Впервые предложен механизм образования иерархически структурированной графен-наноалмазной пленки.

4. Исследовано влияние термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав иерархически структурированных углеродных нанокomпозиционных материалов.

5. Впервые доказана большая термическая стабильность нанокomпозиционных материалов, содержащих большее количество углерода в наиболее термически стабильной форме - sp – гибридизированном состоянии.

6. Впервые изучен процесс одновременного восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома на поверхности иерархически структурированного углеродного композита в нейтральной среде.

7. Впервые проведен синтез нанокomпозиционного материала KMn_2O_4 /иерархически структурированный углерод и изучено его электрохимическое поведение в качестве катодного материала в цинк-ионном аккумуляторе с щелочным электролитом.

Практическая значимость:

1. Предложен метод синтеза нового иерархически структурированного нанокomпозиционного углеродного материала.

2. Предложено использование в качестве углеродного фильтра для очистки промышленных и сточных вод от ионов тяжелых металлов.

3. Показана возможность использования композиционного материала KMn_2O_4 /иерархически структурированный углерод в качестве катодного материала в цинк-ионном аккумуляторе с щелочным электролитом.

На защиту выносятся:

1. Способ синтеза иерархически структурированных углеродных наноконпозиционных материалов.
2. Результаты аттестации микроструктуры, химического и фазового состава иерархически структурированных углеродных наноконпозиционных материалов в зависимости от использованного металла-катализатора.
3. Данные по влиянию термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав ИСУНМ.
4. Экспериментальные результаты процессов одновременного восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома на поверхности иерархически структурированного углеродного композита в нейтральной среде.
5. Данные по образованию шпинелей состава MeMn_2O_4 (где Me- Li, Na, K) на поверхности углеродного наноконпозита при химическом взаимодействии его с водным раствором перманганата щелочного металла в нейтральной среде в зависимости от температуры и времени взаимодействия.
6. Электрохимические характеристики наноконпозиционного материала KMn_2O_4 /иерархически структурированный углерод в качестве катодного материала в цинк-ионном аккумуляторе с щелочным электролитом

Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных, в получении образцов, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Постановка цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных результатов выполнена совместно с научным руководителем д.х.н. Елшиной Л.А. Разработка методики синтеза ИСУНМ выполнена совместно с д.х.н. Елшиной Л.А. и Мурадымовым Р.В. Синхронный термический анализ выполнен совместно с к.х.н. Першиной С.В. Аттестация образцов проведена с использованием оборудования и при помощи сотрудников Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН: к.т.н. Волкотруб Э.Г. (спектроскопия комбинационного рассеяния света), к.х.н. Антонов Б.Д., Плаксин С.В. (рентгенофазовый анализ), Панкратов А.А. (растровая электронная микроскопия), к.х.н. Поротникова Н.М. (метод БЭТ), Молчанова Н.А. (атомно-абсорбционный анализ) а также с использованием оборудования Уральского Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ им. Б.Н.Ельцина к.ф.-

м.н. Пряжина В.И. (растровая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия), а также ЦКП ИЭФ УрО РАН к.ф.-м.н. Мурзакаев А.М. (просвечивающая электронная микроскопия).

Достоверность результатов исследования обеспечена использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и апробированных методов исследования, апробацией результатов в рецензируемых изданиях, а также на российских и международных конференциях.

Апробация работы:

Основные результаты работы доложены и обсуждены на научных семинарах ИВТЭ УрО РАН, а также на следующих всероссийских и международных конференциях:

- XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург 2016
- XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико- химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), Москва, 2018
- Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике [Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов], Екатеринбург, 2017
- Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций, Екатеринбург, 2016
- XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико- химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), Москва, 2017
- Проблемы теоретической и экспериментальной химии, Екатеринбург, 2017

Публикации:

Основные результаты научно-квалификационной работы изложены в 14 публикациях, в том числе 4 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, 6 рекомендуемых ВАК и 8 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура работы:

Научно-квалификационная работа состоит из введения, обоснования выбора объекта исследования, раздела использованных экспериментальных методик, двух глав, описывающих полученные экспериментальные результаты, заключения, которое содержит выводы, сделанные по работе, и списка цитируемой литературы, содержащего 42 ссылки. Материал работы изложен на 43 страницах, включая 18 рисунков и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обоснование выбора объекта исследования

Различные аллотропные модификации углерода являются очень привлекательными материалами для электроники и источников тока. Помимо работ по синтезу и свойств углеродных наноматериалов, в которых углерод находится в одной аллотропной модификации в наши дни публикуют сотни работ по синтезу графена и графеновых композитов с оксидами переходных металлов или с другими углеродными материалами, такими как углеродные нанотрубки или пористый углерод [1-3]. 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 [4]. Ожидается, что такие пленки могут найти свое применение в электронных приборах и химических источниках тока [5-7].

Проводятся фундаментальные исследования, связанные с возможностью взаимных переходов наноалмаз - графен. Одним из направлений исследования в настоящее время является возможность образования графена на поверхности алмазных пленок при обработке их высокоэнергетическими методами, такими как плазма или лазер [8].

Показано, что при облучении алмазных пленок высокими дозами энергии и последующем отжиге на поверхности алмазных пленок, образованных методом CVD, образуются графеновые хлопья, что подтверждается данными Рамановской спектроскопии.

Синтез углеродных композиционных материалов с углеродом в различных аллотропных модификациях в настоящее время проводится различными группами исследователей. Традиционно, углерод, состоящий из различного типа гибридизаций, всегда относили к аморфному углероду, который не имеет кристаллической структуры.

Помимо синтеза графена, в том числе функционализированного различными допантами, такими, как азот, бор, сера, фтор или органическими группами [9-11], разрабатываются гибриды sp^2 - sp^3 или sp - sp^2 -гибридизированного углерода, в том числе пористые с высокоразвитой поверхностью, которые рассматриваются как возможные электродные материалы для аккумуляторов или суперконденсаторов [12].

Представлен подход к синтезу новых углеродных материалов, например пористых пленок. Здесь основная идея состоит в образовании пористых углеродных пленок с высокоразвитой поверхностью в результате термического разложения некоторых органических продуктов, таких как соя [13], картофель [14], баклажаны [15] и даже гриб шиитакэ [16]. В некоторых случаях проводилась химическая обработка (например, щелочными растворами) с последующим нагреванием полуфабриката при температурах от

200 до 1100 °С. В [17] предложен синтез углеродного наноматериала с использованием расплава хлорида цинка в качестве реакционной среды. Во всех этих случаях отличительной особенностью является то, что полученные пористые углеродные структуры имеют очень большую удельную поверхность, но довольно толстые, содержат много аморфного углерода и их структура не регулярна.

Таким образом 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 хлопьев.

2. Экспериментальные методы

Синтез ИСУНМ

Химическое взаимодействие D-глюкозы с расплавленными галогенидами щелочных металлов на поверхности жидких металлических катализаторов, таких как магний, исследовали в открытом корундовом тигле, помещенном в печь вертикального нагрева. В качестве солевых смесей использовали хлориды щелочных металлов: лития, натрия, калия, цезия, содержащих небольшие добавки фторидов аммония, калия, алюминия с температурой плавления ниже 700°C. Методика эксперимента подробно описана в [18].

Предварительно переплавленную соль тщательно размалывали и перемешивали с навеской твердого органического вещества, которая составляла не более 10 % по массе. Смесь галогенидов щелочных металлов с навеской глюкозы помещали на твердый металл – магний, алюминий или цинк. Солевою смесь с углеродным прекурсором и магнием/алюминием/цинком нагревали до рабочей температуры 700 или 750 °С и выдерживали при постоянной температуре от 0.5 до 2 ч в зависимости от количества углеродного прекурсора. После высокотемпературной выдержки солевой плав вместе с расплавом металла выливали в холодный тигель. После застывания солевой смеси ее растворяли в дистиллированной воде, углеродный порошок в виде черных легких пленок, плавающих по поверхности воды после растворения соли отмывали от солей, промывая 10 % раствором HCl и затем несколько раз дистиллированной водой до нейтральной pH раствора после фильтрования. На дне стакана после растворения реакционной смеси обнаруживаются взвеси нанопорошка оксидов металлов-катализаторов [19], в частности MgO, или Al₂O₃, ZnO с размерностью 20-30 нм. Промывание углеродных хлопьев соляной кислотой производится для отмывания углерода от остатков нанооксидов.

Методы аттестации:

Метод рентгеновской дифракции использован для фазового и структурного анализа углеродных наноматериалов и оксидных порошков при помощи дифрактометра RIGAKU

D / MAX-22 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Запись дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 10 \div 79^\circ$ с шагом записи 0.02° при комнатной температуре. Фазовый состав образцов был идентифицирован с использованием базы данных PDF.

Исследование поверхности углеродных и углеродно-оксидных композитов было проведено с помощью **рентгеновской фотоэлектронной и Оже-спектроскопии** на РФЭ спектрометре K Alpha XPS System, ThermoFisherScientific. Спектрометр РФЭС-Alpha обладает разрешением до 30 мкм. Прибор позволяет определить химические и электронные состояния атомов исследуемых образцов, тем самым проводя элементный анализ. Исследование Оже-спектров позволяет точно определять долю атомов углерода, которые находятся в sp^2 и sp^3 -гибридизированных состояниях.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света использована для определения чистоты углеродной фазы. Вещественный состав и молекулярную структуру исследуемого углеродного материала анализировали с помощью спектрометра микро- KР Renishaw U-1000, UK.

Сканирующая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия применена для анализа поверхности и шлифов поперечного сечения, спеченных керамических образцов с использованием микроскопа Tescan MIRA 3 LMU и Merlin (Carl Zeiss NTS, Germany) 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 при помощи микроскопа JEOL JEM 2100 (Япония) для исследования микроструктуры, фазового состава и анализа элементного состава углеродных наноматериалов.

Синхронный термический анализ

Для детального анализа термического поведения углеродного наноматериала 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). Это позволяло синхронно фиксировать изменение массы образца и кривой ДСК, а также изменение газового состава атмосферы в измерительной ячейке.

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

Отжиг ИСУНМ проводили на воздухе при температурах 350, 450, 500 и 700 °С и в атмосфере аргона при температуре 800 °С. После процедуры отжига все углеродные наноматериалы были проанализированы по вышеприведенному протоколу.

Восстановительные и сорбционные свойства образованных углеродных пленок по отношению к ионам Cr^{6+} и Mn^{7+} изучали в статическом режиме при температурах до 90°C в нейтральных растворах. Сравнение адсорбционных и восстановительных свойств образованных предложенным методом углеродных пленок проводили также с промышленно произведенным графеном фирмы BT Corp Generique Nano PVT Ltd., (Индия), а также термически восстановленным оксидом графена ВОГ-Б1.

После проведенных процедур восстановления и адсорбции углеродные наноматериалы анализировали по вышеприведенному протоколу.

Атомно-абсорбционный метод химического анализа был использован для определения остаточного количества ионов шестивалентного хрома и семивалентного марганца в водных растворах после адсорбции этих ионов на углеродные наноматериалы.

3. Синтез иерархически структурированного углеродного наноматериала в расплавленных солях на разных расплавленных металлических катализаторах.

Схема синтеза ИСУНМ представлена на рисунке 1. В качестве металлического катализатора использовали металлы с различной активностью – алюминий, магний и цинк. Показано, что вид металлического катализатора влияет на химический состав образуемых углеродных наноматериалов, при этом морфология пленок остается постоянной.

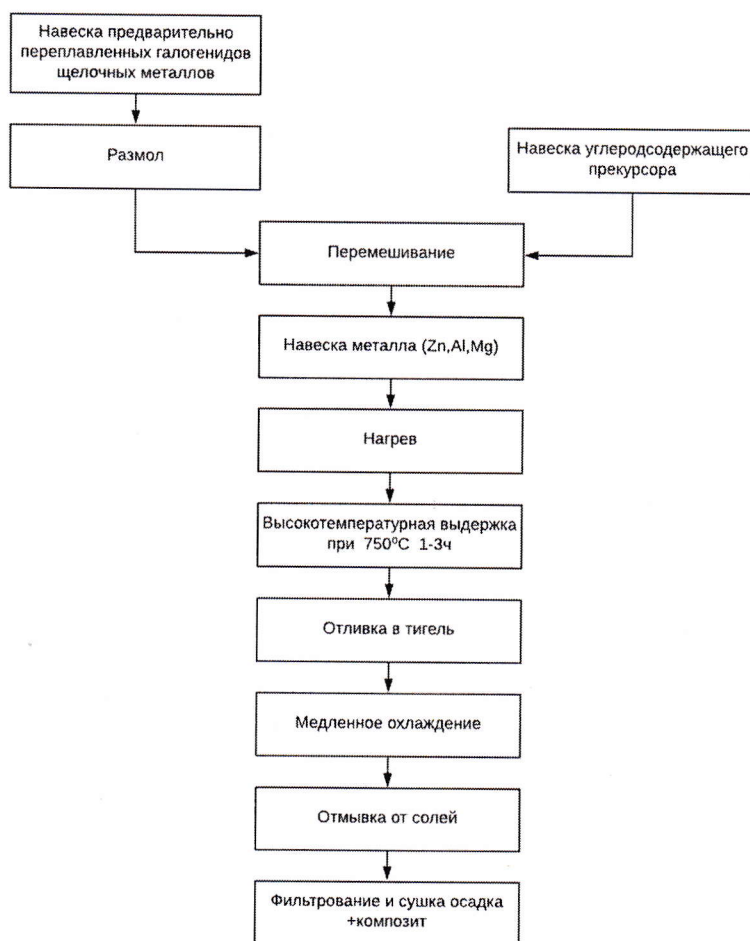


Рисунок 1. Принципиальная схема синтеза иерархически структурированного углеродного наноматериала (ИСУНМ).

Микрофотографии полученных пленок с линейными размерами до нескольких мм приведены на (Рис.2). Полученные на всех исследованных катализаторах эти пленки имеют две разные стороны: они гладкие – с одной стороны (Рис.2в) и обладают сложной кристаллической иерархической структурой – с другой стороны (Рис.2б). 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 гладкой и развитой сторон показал, что обе стороны пленки, синтезированные на цинковом и магниевом катализаторах, состоят из чистого углерода. При большем увеличении становится очевидно, что гладкая сторона состоит из нанокристаллитов углерода размером до 5 нм. Проведенный EDS анализ гладкой и развитой сторон ИСУНМ, образованных на поверхности алюминиевой капли, показал одинаковый качественный химический состав пленки

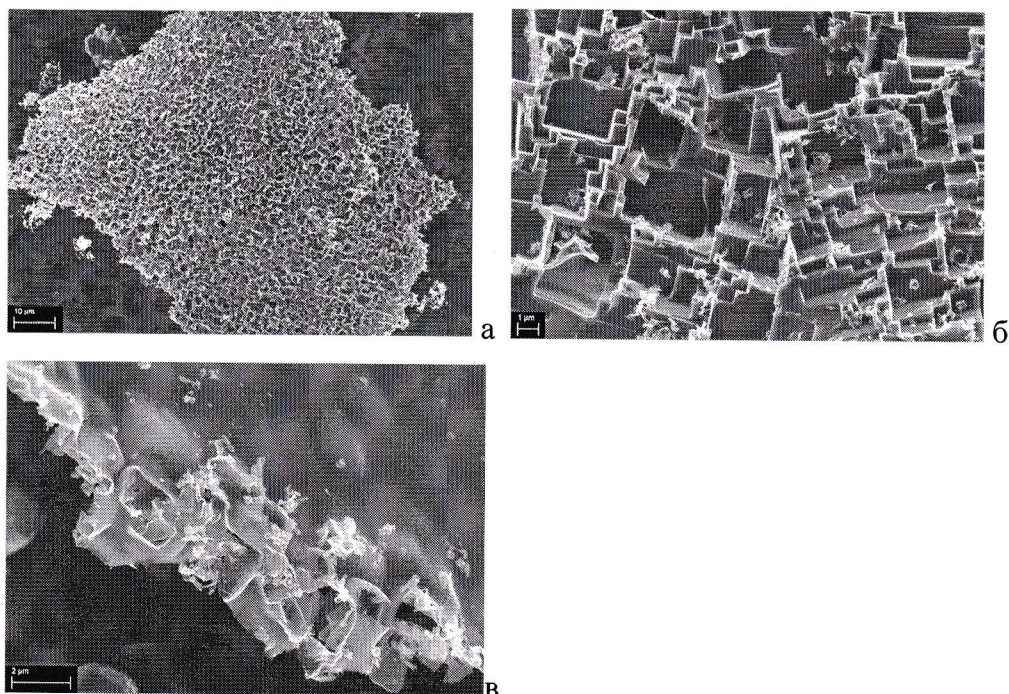


Рисунок 2. Сканирующая электронная микроскопия: а – общий вид пленки; б- развитая сторона пленки; в – гладкая сторона пленки.

По данным рентгенофазового анализа образованных пленок в области 2θ от 10 до 80° РФА спектры образованных углеродных пленок аналогичны получаемым для графена (Рис.3) [20], однако, в отличие от традиционных спектров графена на рентгенограмме помимо диффузного фона, вызванного чрезвычайно малым размером углеродных частиц и присутствием аморфного углерода, отчетливо определяется пик 43.78° , соответствующий грани (111) кубического алмаза. Т.к. мы получаем интегральную характеристику, спектр осложнен наличием либо слишком мелких, либо аморфных частиц углерода.

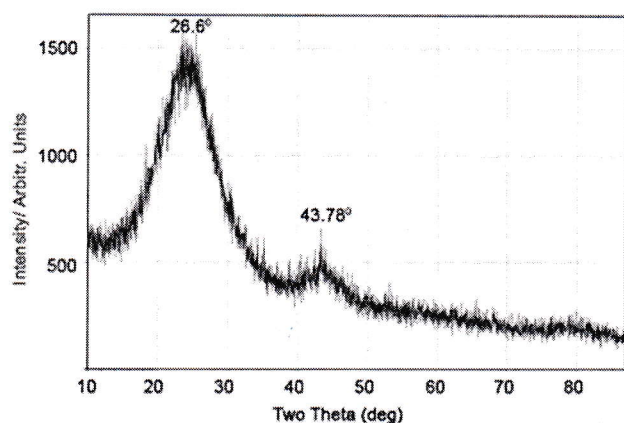
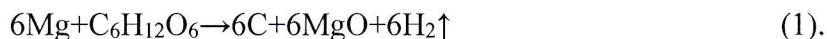


Рисунок 3. Рентгенофазовая диаграмма ИСУНМ

Удельная поверхность углеродных пленок была измерена на анализаторе СОРБИ N 4.1 (Meta Россия). Удельная поверхность углеродных хлопьев, образованных на цинке и алюминии, составляет $213-260 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от условий эксперимента. Очевидно, что эта величина много меньше, чем у графена, приближающаяся к $2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Величина

удельной поверхности образованных углеродных пленок приближается к удельной поверхности наноалмазов, которая составляет 250 м²/г [21].

Определенная сразу после синтеза и промывания в дистиллированной воде удельная поверхность углеродных хлопьев, образованных на поверхности магниевого катализатора, составляет 290 м²/г, однако она существенно увеличивается после промывания в разбавленной соляной кислоте до 547 м²/г, что может быть связано с удалением остаточных количеств нанооксидов металлов (магния, алюминия, цинка) образованных при синтезе по реакции (1).



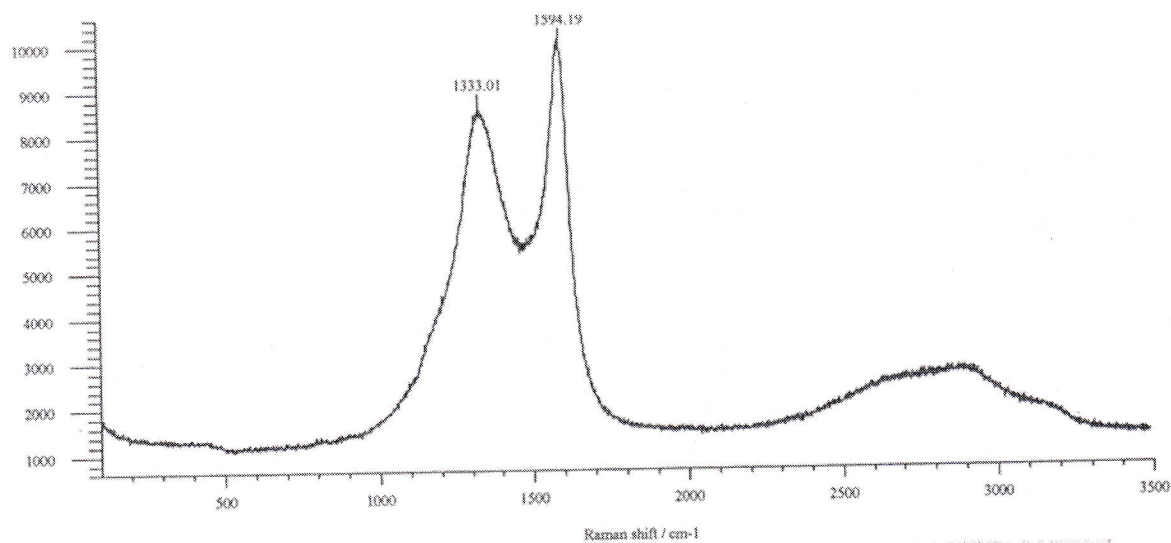
Одним из самых информативных методов анализа всех углеродных материалов является Рамановская спектроскопия. Чистоту фаз и кристалличность углерода определяют посредством Рамановской спектроскопии из-за чувствительности метода ко всему ряду различных структурных состояний углерода (алмаз, графит, графен, фуллерен, и др.) Определенные Рамановские связи наблюдаются для каждой аллотропной модификации углерода, позволяя различать sp² и sp³ гибридизированные состояния [22, 23].

Рамановские спектры были записаны при помощи Рамановского спектрометра Renishaw U 1000 объединенного с микроскопом Leica DML microscope, с объективами 50× и 100×. Ar⁺ лазер (модель 1160 Physics) с длиной волны 514.5 нм и мощностью 20 mW использован как источник возбуждения. Размер диаметра пятна лазера ~1 μm, время набора спектра 20, 30 с.

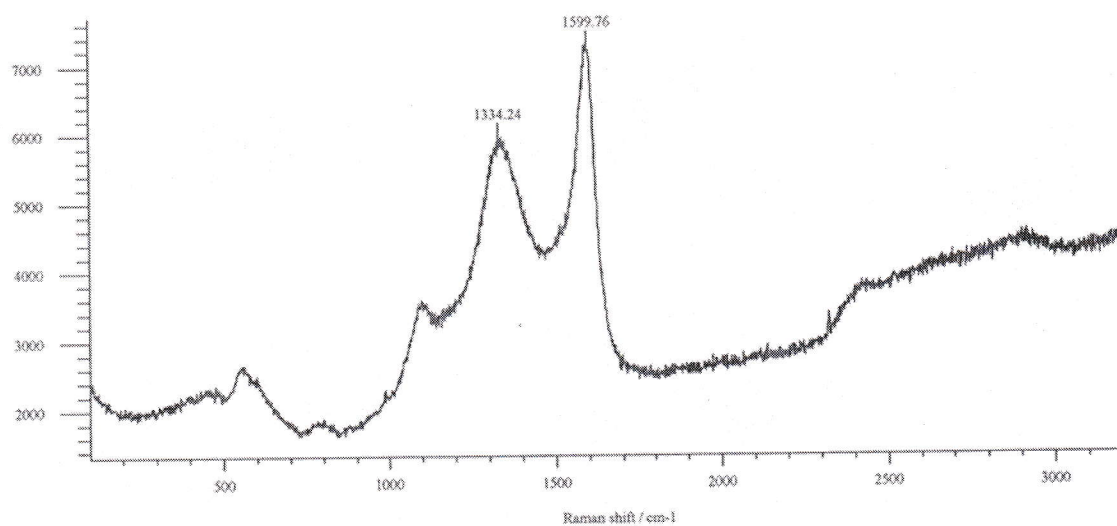
Главными характеристическими линиями спектра комбинационного рассеяния графена являются G линия (1580 см⁻¹, возникающая при растяжении sp²-связанных пар C-C, в то время как D (алмазная) линия при 1340 см⁻¹ соответствует дефектным sp³ атомам углерода, включая примеси и гетероатомы, поэтому именно D линия является мерилем дефектности графеновой пленки. 2D линия (2680 см⁻¹) второго порядка отражает двухфононный двойной резонансный процесс. Интенсивность 2D пика сильно зависит от скорости рассеяния электронов / дырок [24]. Дефекты в кристаллической решетке графена. Приводят к увеличению скорости рассеяния электронов и, следовательно, интенсивность 2D-пика уменьшается с увеличением дефектности или концентрации легирующей примеси.

Как и ожидалось, Рамановские спектры гладкой стороны пленки и структурированной стороны пленок сильно различаются между собой. Стороне пленки с частично вдавленными квадратными углублениями соответствует спектр, аналогичный спектру многослойного графена: на них имеются достаточно широкий пик D (алмазный) на 1332-1334 см⁻¹, узкий пик G (графитовый) на 1592-1601 см⁻¹, а пики 2D на 2700 см⁻¹ и D+G на 2930 см⁻¹ слиты в один очень широкий пик (Рис.4а). Очевидно, что пик D сильно сдвинут

влево относительно графитового (1355 см^{-1}), на вершине этого пика имеется острый пичок, точно соответствующий кубическому алмазу, имеющий малое уширение и достаточно большую интенсивность. Аналогичный спектр графеновой пленки, полученной в результате травления алмазной пленки водородной плазмой, был зафиксирован в работах [25].



а



б

Рисунок 4. Спектры комбинационного рассеяния света (Рамановские): а – гладкой стороны пленки, б – развитой стороны пленки.

Соотношение интенсивностей линий I_D/I_G , равное в нашем случае, 0.86, также является мерилем дефектности графеновой пленки, в том числе связанное как с появлением sp^3 -гибридизированных атомных кластеров углерода, так и с допированием азотом. Величина $I_D/I_G < 1$ говорит об образовании высоко ориентированных пленок графена с малым содержанием дефектов.

Отношение интенсивностей I_D/I_G при исследовании двумерных углеродных структур в рамановском спектре является показателем размера кристаллической фазы. Для

оценки толщины графена применяется формула с использованием интенсивностей полос D и G в их максимумах:

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2)$$

где 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 полученные значения отношений интенсивностей в формулу 1, получаем:

$$L_{a1} = 4,4 * 10^{-9} \text{ м} (0.86)^{-1} = 5,1 \text{ нм} \quad (3)$$

Следовательно, размер кристаллитов в многослойном графене равен 5 нм.

С обратной стороны пленки наблюдается резкое изменение, а именно, усложнение спектра. Спектры разных частей одной стороны пленки также существенно различаются между собой. Помимо пиков D на $1332-1336 \text{ см}^{-1}$ и G на $1593-1599 \text{ см}^{-1}$ имеющихся на всех частях пленки, наблюдается усложнение спектра наличием небольшого плеча на $1095-1100 \text{ см}^{-1}$, соответствующее наноалмазу (Рис.4б). Ближе к центру пленки на СКР спектре плечо на $1095-1100 \text{ см}^{-1}$ превращается в пик, а интенсивность пика на 560 см^{-1} возрастает, что, по видимому, связано с увеличением концентрации азота в углеродной пленке, а в дальней области появляется пик на 2450 см^{-1} , который в литературе считают пиком кубического алмаза второго порядка [24]. Однако, несмотря на значительное понижение интенсивностей линий D и G соотношение пиков I_D/I_G лишь несколько уменьшается по сравнению с гладкой стороной. Вычисленный по формуле (1) размер кристаллитов равен 5.28 нм, что означает, что размер кристаллитов графена в развитой и гладкой сторонах чуть более 5 нм.

Для определения гибридных состояний атомов углерода в углеродных хлопьях была использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. По данным фотоэлектронной спектроскопии (Рис. 5) пленка состоит из углерода и связанного либо адсорбированного на его поверхности кислорода. Углеродные хлопья состоят из углерода в sp (11.7%), sp^2 (38.9%) и sp^3 -гибридизованном состоянии (20.7%), а также в спектре содержатся пики углерода на 286.4, 287.0 и 289.1 eV, указывающие на существование достаточно 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 [19], однако, структура и морфология полностью отличны.

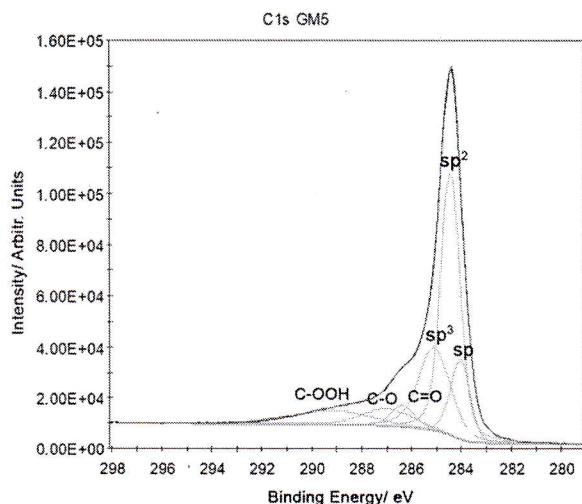


Рисунок 5. Рентгеновский фотоэлектронный спектр ИСУНМ.

Таблица 1.

Элементный состав и количественная оценка спектра XPS высокого разрешения 1s C ИЕУНМ

Name	Peak BE	FWHM eV	Atomic %
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

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^2sp^3 в а-С 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 [25], являющийся индикатором относительного содержания sp^2 и sp^3 гибридного углерода (рисунок 60. D-параметр графита 21 eV, алмаза - 13 eV, а в образуемой нами структурированной углеродной пленки - 17 eV, следовательно примерно 20% углерода в пленке находится в sp^3 -гибридации. 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.

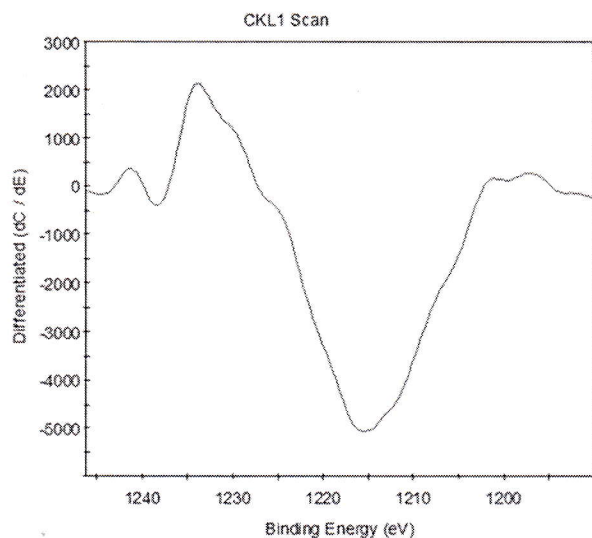


Рисунок 6. Дифференцированный спектр СКЛ 1 Оже-пика ИСУНМ.

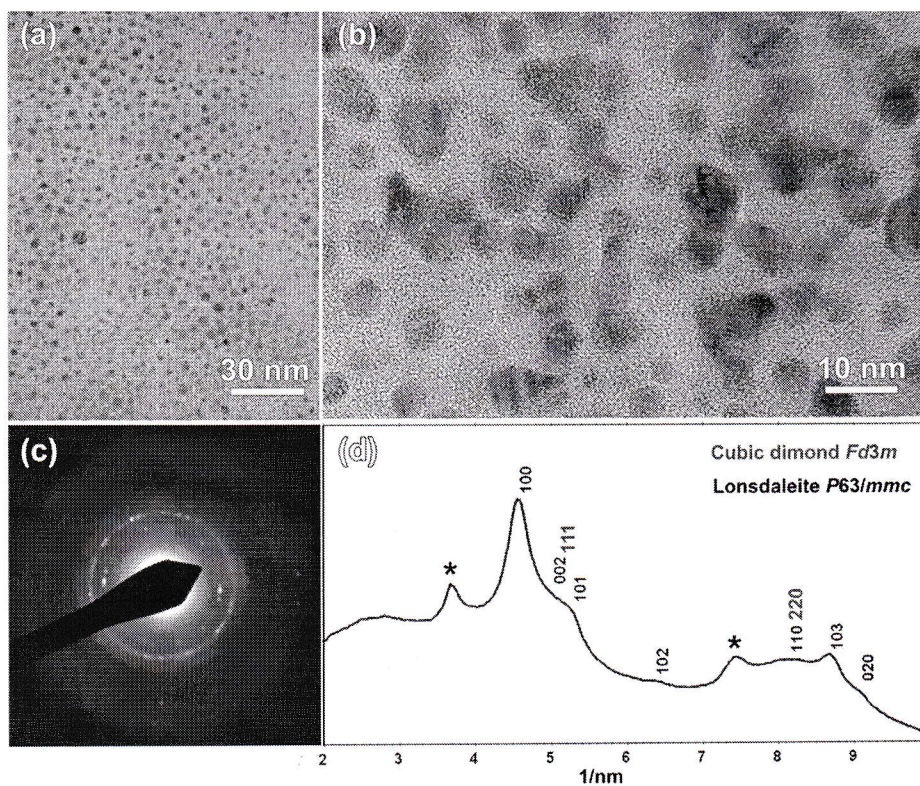


Рисунок 7. ТЕМ Изображения высокого разрешения кристаллических включений в пленк(а, б), SAED нанодiamondного включения (с), дифрактограмма нанодiamondного включения (d).

Посредством просвечивающей электронной микроскопии было исследовано строение углеродной пленки при продвижении от края к центру. Очевидно, что край пленки тонкий, прозрачный, при продвижении от края пленки к центральным частям пленка

уплотняется, плавно переходя в наноалмазную структуру со средним размером кристаллов наноалмазов 2-5 нм (рис.7), что было доказано рентгеновской дифракцией (SAED).

4. Механизм образования иерархически структурированной графен-наноалмазной пленки

Как уже говорилось выше, в качестве ресурса углерода в большинстве экспериментов использовали D-глюкозу. D-глюкоза – моносахарид, содержащий 6 углеродных атомов, имеет температуру плавления 146.5 °С.

При нагревании до 500-700 °С 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 (C₄-C₆) и водяного пара. Водяной пар взаимодействует с поверхностью жидкого металлического катализатора с образованием соответствующих оксидов металлов (оксида цинка, оксида магния или алюминия) и выделением газообразного атомарного водорода.

Т.к. 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 металлического катализатора 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 преимущественно стравливает все формы неалмазного углерода. При осаждении атома углерода из теплового потока с подавляющим преимуществом происходит sp²-гибридизация электронных орбиталей. При осаждении на холодную подложку это ведёт к образованию слабо упорядоченных графитоподобных конденсатов. Повышение температуры подложки до 300–800 °С и её каталитическое влияние ускоряют процесс диффузии конденсированных атомов и упорядочение (кристаллизацию) структуры

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

Можно предположить, в нашем случае поверхность нагретого галогенидного расплава является подложкой, на которой происходит неизоморфный рост углеродной

пленки. Поэтому пленка, обращенная к поверхности расплава, на которой происходит рост, остается гладкой, а пленка, нарастающая на межфазной границе расплав-воздух, при постоянном выделении газообразного водорода формируется как наноалмазная со сложной структурной иерархией. Роль металлического катализатора в синтезе иерархически структурированной наноалмазной-графеновой пленки, вероятно, заключается в том, что молекулярный водород может каталитически разлагаться на атомарный такими металлами, как никель, алюминий, магний, что позволяет проводить травление аморфного углерода самым активным атомарным водородом.

В последние несколько лет созданы в основном теоретические работы [26, 27], показывающие что тонкие алмазные пленки нанометровой толщины можно рассматривать как химически связанные графеновые листы. Обнаружено [26, 27], что многослойные пленки графена с адсорбированными атомами водорода на внутренних поверхностях могут образовывать алмазные пленки без активационного барьера (по крайней мере 2-6 слойные пленки графена), что подтверждено и экспериментальными данными [28-30]. 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. [26, 27],

По всей видимости, в нашем случае первоначально на поверхности галогенидного расплава происходит образование однослойного графена. 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^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 (Рис.19), 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 пленки также имели ступенчатую структуру (Рис.20).

Следовательно, уже при малых временах взаимодействия и малых выдержках образуемые в графеновых слоях из-за наличия большого количества атомарного водорода происходит химически индуцированный переход в наноалмазную структуру.

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

$$P(R) = -393.4 \cdot R^{-1} + 3286.6 \cdot R^{-2} - 17899 \cdot R^{-3} + 4.76 \text{ [31]}. \quad (4)$$

Очевидно, что полученная зависимость 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 графитового 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.

Т.к. экспериментально обнаружено, что средний размер графенового кластера в нашей системе равен 4 нм и средний диаметр алмазных кристаллов составляет 2-5 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, чем и может быть объяснено образование и стабильность наноалмазно-графеновых высоко иерархически структурированных пленок при пиролизе глюкозы под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов.

5. Изучение влияния отжига на электронное состояние, морфологию и термические свойства иерархически структурированного углеродного композита, образованного в солевых расплавах на поверхности жидких металлических катализаторов, в частности, магния.

Основным предметом исследования было изучение термической стабильности иерархически структурированной пленки в температурном интервале от комнатной температуры до 800⁰С. Для этого проводили отжиг навески GMin на воздухе в течение 1 ч при температурах 350 (GM350), 450 (GM450), 500(GM500) и 650⁰С (GM650). Ниже

приведены исследования изменения морфологии и структуры углеродных пленок, которые происходят при термическом отжиге углеродных хлопьев.

Как показали исследования удельная поверхность углеродных композиционных пленок, измеренная методом ВЕТ, составляла после отжига при 350°C - 564 м²/г (практически не менялась), после отжига при 450°C увеличивается до 761 м²/г, после отжига при температурах 500°C и выше происходит разрушение исходной иерархической структуры.

Вид рентгенограммы существенно меняется вплоть до отжига до температуры 500°C и выше ИСУНМ на воздухе на рентгенограмме не наблюдается пика при 43.7°, что говорит о преимущественном структурном разрушении sp³-гибридизированного углерода в составе ИСУНМ.

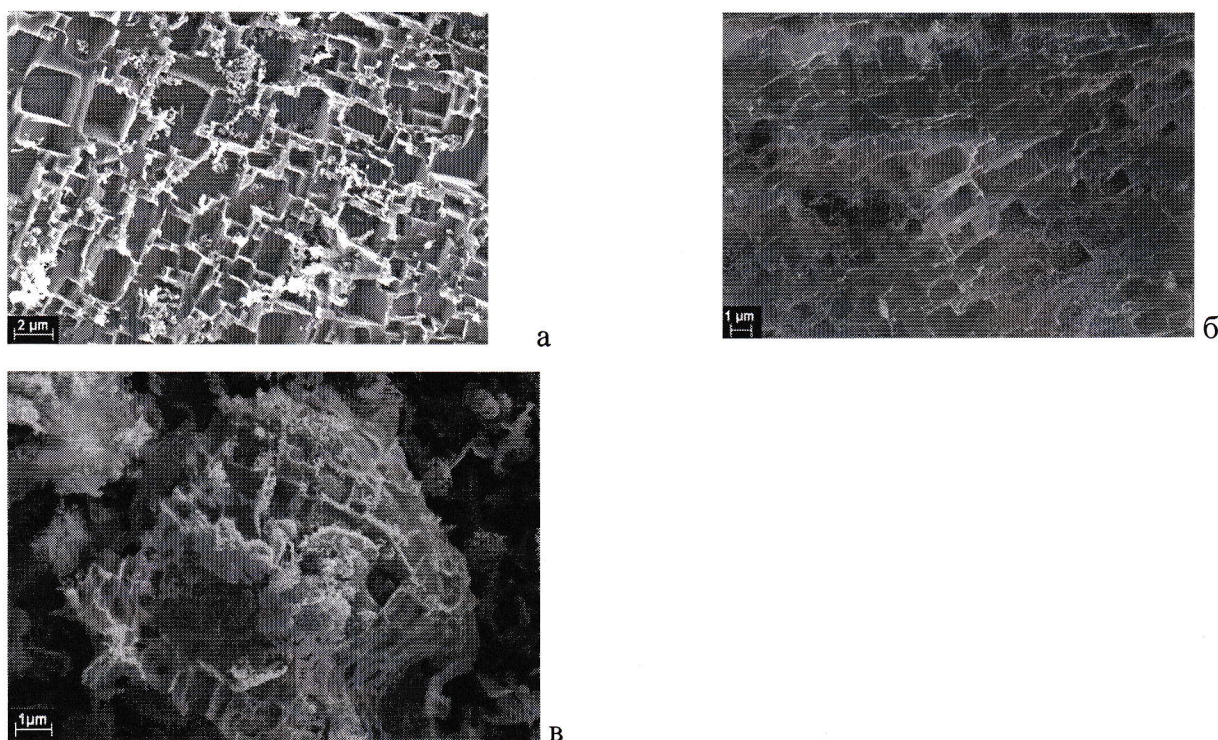


Рисунок 8. Изображение во вторичных электронах ИСУНМ после отжига на воздухе при: а- 350°C; б- 450°C; в- 500°C.

По данным сканирующей электронной микроскопии при отжиге ИСУНМ происходит изменение морфологии углеродной пленки (Рисунок 8). При нагреве на воздухе до 350°C не происходит видимых изменений в морфологии, при повышении температуры отжига до 450°C заметно уплощение (величина «ступеньки» углеродной пленки становится меньше), при этом наблюдается увеличение удельной поверхности хлопьев. Дальнейшее повышение температуры отжига до 500°C на воздухе приводит к разрушению

иерархической структуры углеродных хлопьев, в них остаются только отдельные «ребра жесткости» с дальнейшим увеличением площади поверхности образца.

5.1. Фотоэлектронная спектроскопия иерархически структурированных углеродных наноматериалов, отожженных при различных температурах

Вид фотоэлектронных спектров ИСУНМ (рисунок 9) аналогичен вплоть до температуры отжига 500⁰С. На всех спектрах имеются пики sp-, sp²- и sp³-гибридизованного углерода с энергиями связей 283.9, 284.5 и 285.3 eВ, соответственно. Очевидно, что преобладающее количество находится в виде sp²-гибридизованного углерода, относительная доля которого планомерно растет с увеличением температуры отжига вплоть до температуры отжига 500⁰С. При отжиге ИСУНМ увеличивается количество кислорода, достигая 67% для GM500. Фотоэлектронный спектр GM 500С принципиально отличается от всех предыдущих: резко увеличивается доля окисленного углерода, впервые появляется углерод в виде карбидной фазы (углерод с энергией связи 281.7 eВ)

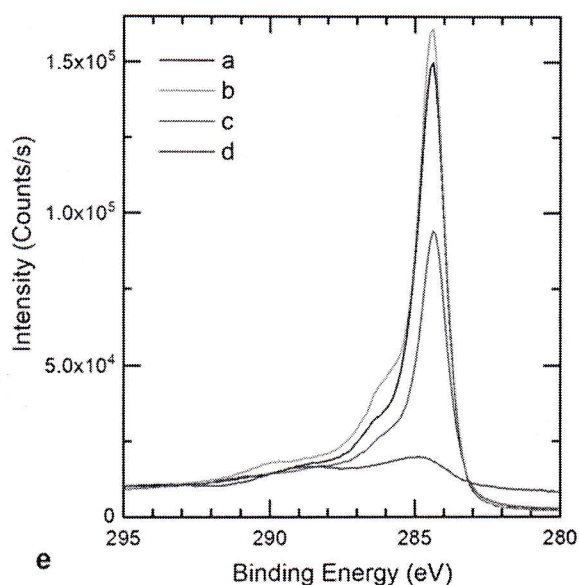


Рисунок 9. Сравнение интенсивностей спектров высокого разрешения C1s XPS: a- GM in; после отжига на воздухе: b- 350 °С; c- 450 °С; d- 500 °С.

Таблица 2

Элементный состав и количественная оценка спектра XPS высокого разрешения 1s C ИСУНМ после отжига на воздухе

		GM5 in	GM 350C	GM 450C	GM 500C
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 XPS (таблица 2) при отжиге ИСУНМ резко уменьшается доля sp^3 -гибридизированного углерода, что соответствует выводам других исследователей о преимущественном разрушении sp^3 -гибридизированного углерода в смеси с другими аллотропными модификациями углерода, до 350 °С увеличивается доля sp - углерода, она становится в 2 раза больше доли sp^3 -гибридизированного углерода, затем она уменьшается. При 1 ч отжиге при температуре 500°С происходит полное разрушение структуры иерархически структурированной пленки – по данным СЭМ (рисунок) остаются только отдельные ребра при практически полностью разрушенной структуре, по данным фотоэлектронной спектроскопии при отжиге 500°С на поверхности углерода увеличивается количество кислорода, как связанного с углеродом, так и адсорбированного.

Поскольку XPS не является точным методом определения соотношения sp^2 - и sp^3 -гибридизированного углерода, был определен D-параметр. В случае углеродного материала, который состоит из всех аллотропных модификаций углерода, анализ содержания различных модификаций еще более затруднен. Величина the D-парамтра увеличивается при отжиге: у исходного ИСУНМ is 17 eV; следовательно, 50% углерода в хлопьях находится в sp^3 гибридации, при повышении температуры отжига до 450°С существенно уменьшается содержание sp^3 - гибридизированного углерода – до 10%. Затем величина D-parameter уменьшается до 14, но т.к. вид спектра драматически меняется, в спектре преобладает окисленный углерод, а также появляется карбидная связь, расчет D-параметра не был бы корректным.

Таблица 3

Значения D-параметра и количество sp^3 -гибридизированного углерода в ИСУНМ после отжига на воздухе

	GM in	GM350	GM450	GM500
D параметр, eV	17	18	20.5	14
Sp^3 -C, %	50%	37.5%	10	Не определено

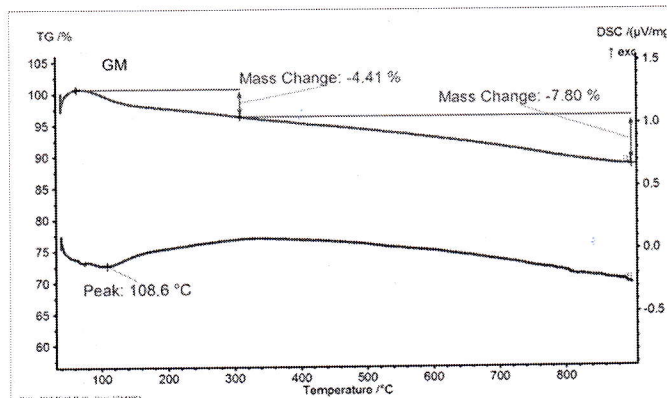
Разрушение иерархической структуры с высоким содержанием sp^3 -гибридизированного углерода в ней было зафиксировано также методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского анализа. Таким образом, можно констатировать, что при отжиге на воздухе при различных температурах происходит преимущественное удаление sp^3 - гибридизированного углерода, которое сопровождается разрушением исходной кристаллической структуры, уплотнением хлопьев и, соответственно, увеличением площади поверхности этих углеродных наноматериалов.

Для изучения термостабильности углеродных пленок, а также изучения возможности наличия аморфного углерода в них был проведен синхронный термический анализ образцов углерода после промывки в соляной кислоте GMin, а также отожженных на воздухе в течение 1 ч при температуре 450⁰C (GM450) в атмосфере аргона с одновременным определением масс-спектрометрии. Также проведен синхронный термический анализ в атмосфере воздуха образцов GMin и отожженных при 450⁰C(GM450).

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). 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. Измерительная ячейка продувалась аргоном либо воздухом со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью NETZSCH Proteus.

На рисунке 10 представлены кривые TG, DSC и ионные токи, соответствующие определенным а.е.м., указанным на рисунке, образца GMin, снятые в токе аргона. Уменьшение массы образца сопровождается изменением DSC сигнала, при этом изменение величин ионных токов свидетельствует об изменении газового состава над образцом. В температурном диапазоне 35 – 300 °C наблюдается уменьшение массы на 4,41 % за счет выделения паров H₂O (а.е.м. = 18). При температурах от 300 до 900 °C убыль массы на 7,8 % связано с двухступенчатым удалением CO₂ (а.е.м. = 44). Общая убыль массы от 35 до 900 °C составляет 12,21 %. Аналогичный ход кривой термогравиметрии наблюдали в [32], связывая изменение массы углеродного композита с разрушением эпокси-связей C-O.



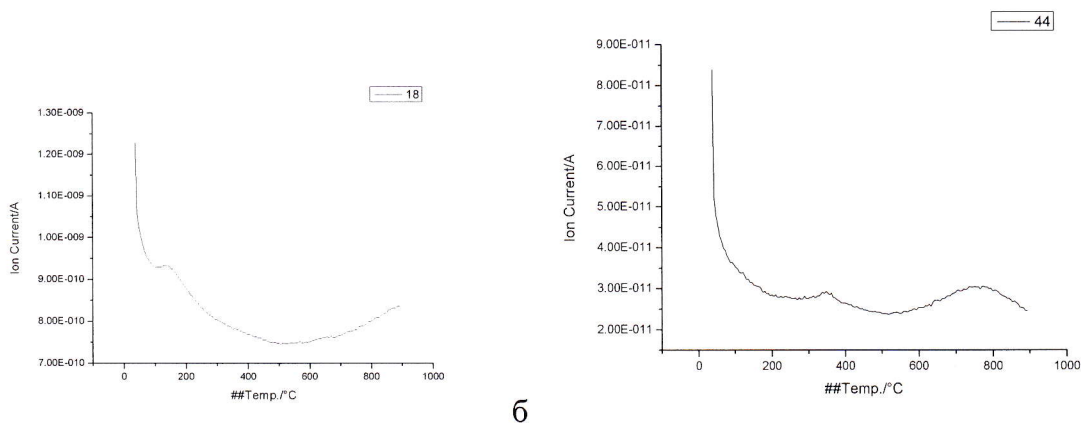
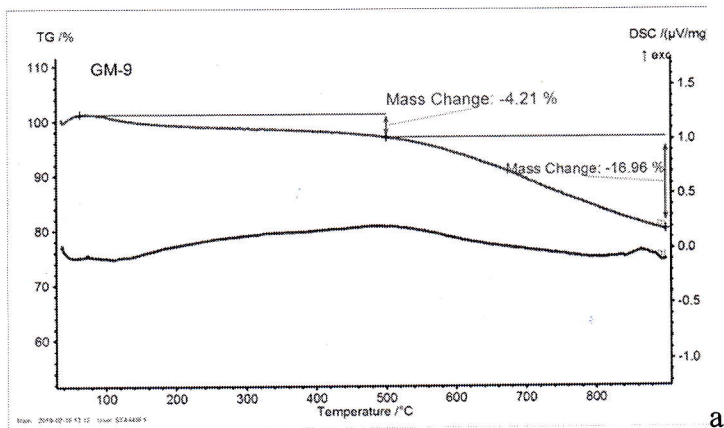


Рисунок 10. Кривые термогравиметрии TG, дифференциальной сканирующей калориметрии DSC (а), и ионные токи, соответствующие массам 18 и 44, образца GM в токе Ar.

На рисунке 11 представлены измерения образца GM450. Уменьшение массы образца до 500 °С сопровождается изменением DSC 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 °С уменьшение массы на 16.96 % за счет удаления CO₂ (а.е.м. = 44). Общая убыль массы от 35 до 900 °С 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 углеродных хлопьев в атмосфере аргона. Это говорит об отличительном механизме разложения функциональных групп на поверхности углерода по сравнению с механизмами, предполагаемыми для оксида графена, сопровождаемыми выделением как CO₂, так и CO. На кривых ДСК имеются два пика – один на 200⁰С и второй- на 620⁰С, а кривой термогравиметрии имеются два участка разложения с различными наклонами.



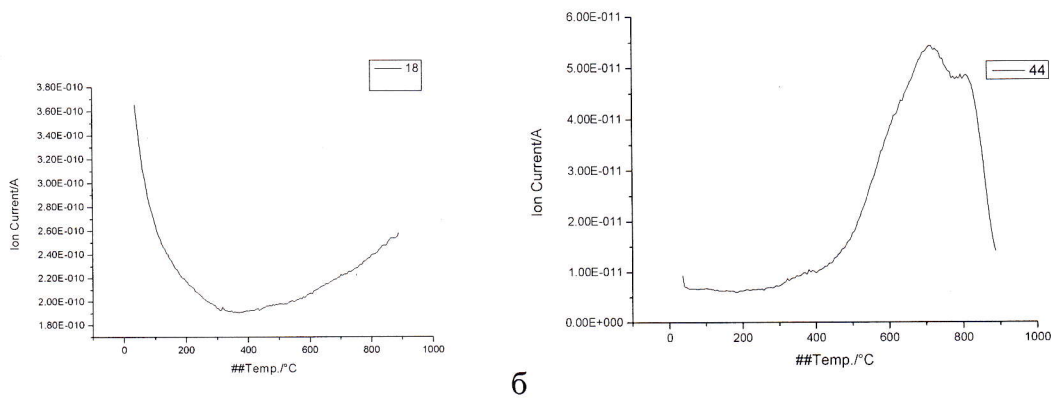


Рисунок 11. Кривые термогравиметрии TG, дифференциальной сканирующей калориметрии DSC (а), и ионные токи, соответствующие массам 18 и 44, образца GM 450 в токе Ar.

Таким образом, можно сделать вывод, что уменьшение массы как GMin, так и GM450 в токе очищенного аргона происходит за счет 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 GMin превышает 17%, а доля кислорода не более 9%. Общее изменение массы образца GMin при нагреве в инертной атмосфере до 900°C составила не более 13%. Т.к. Потеря массы образца GM450 при таком же нагреве увеличилась до более 21%, что можно связать с данными РФС, что при отжиге на воздухе при 450°C идет частичное окисление углеродного наноматериала с увеличением содержания функциональных групп на поверхности.

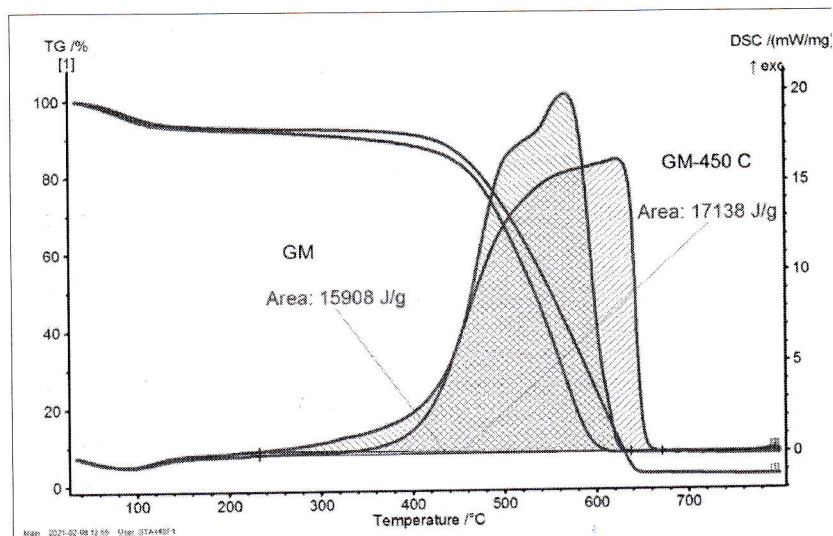


Рисунок 12. Кривые термогравиметрии TG и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC образцов GMin (красная кривая) и GM450 (зеленая кривая) в токе воздуха.

На рисунке 12 представлены кривые термогравиметрии TG и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC исходного и отожженного образцов углерода в токе воздуха. На кривых DSC как исходного, так и отожженного при 450⁰C наблюдается большой сложный экзотермический пик, который создан суперпозицией нескольких пиков. На кривой GMin имеется несколько участков окисления углерода: начинается сгорание фазы углерода при температуре выше 400⁰C, затем имеется пик на 515⁰C, затем начинает выгорать третья фаза при 566.6⁰C, что также свидетельствует о наличии трех аллотропных модификаций углерода в составе композита. На ДСК кривой образца, отожженного при 450⁰C, имеется большой, сильно растянутый по оси температур широкий пик, окисление углерода начинается с более высокой температуры, с максимумом на 621.9⁰C. Небольшое уменьшение массы вплоть до температуры 100⁰C 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 450⁰C образце достигает 98%, в то время, как на исходном 92%. Отсутствие пика при температуре порядка 350-380⁰C свидетельствует об отсутствии аморфного углерода [33].

По данным РФА, фотоэлектронной спектроскопии известно, что при отжиге ИСУНМ до 450⁰C происходит уменьшение количества sp³-гибридизированного углерода, что приводит к изменению вида DSC кривой.

Предполагалось, что карбин - термодинамически устойчивая фаза углерода в широком ряду давлений при температурах вплоть до 2600–3800 К. Это было подтверждено экспериментально при синтезе карбиновых структур из углеродных нанотрубок при нагреве их до температуры выше 500К до 1200 К [34], при этом вплоть до температуры 800К происходит увеличение длины крабиновых цепочек, а затем длина цепочек уменьшается. В другой работе карбин синтезировали в матрице DLC, состоящей из смеси sp²- и sp³-гибридизированного углерода под воздействием высокоомощного синхротронного излучения [35].

Поэтому заключение о том, что углерод в sp-аллотропной модификации является более термостойким и окисляется после полного окисления sp²- и sp³-гибридизированного углерода, как это наблюдается в нашем эксперименте, является обоснованным.

Известно, что температура горения наноматериалов очень сильно связано с площадью поверхности. Так, углеродный криогель, состоящий из смеси sp²- и sp³-гибридизированного углерода, с площадью поверхности 588 м²/г, полностью сгорает в кислородсодержащей атмосфере при 500⁰C [36]. Площадь поверхности GMin составляет 547 м²/г, а GM450 -761 м²/г, при этом процесс горения углеродных наноматериалов

заканчивается при гораздо более высоких температурах – 620 и 660⁰С, соответственно. Это говорит о гораздо более высокой термической стойкости ИСУНМ 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 горения закономерно увеличивается с увеличением площади поверхности ИСУНМ: для GMin составляет 15.908 кДж/г, а для GM450- 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 в случае нашего материала, а также содержанию в нем sp- гибридизированного углерода.

6. Исследование восстановительных свойств иерархически структурированных углеродных наноматериалов по отношению к ионам шестивалентного хрома в нейтральной водной среде

Восстановительные и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов изучали в статическом режиме при комнатной температуре без перемешивания из водных растворов бихромата калия с концентрациями от 0.1 до 1 М.

Для сравнения восстановительных и сорбционных свойств был использован промышленно произведенный графен фирмы BT Corp Generique Nano PVT Ltd., (Индия). По приведенным производителем данным [<https://www.bt-corp.co/>] 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 Рамановских пиков : D Band:1351.7 cm⁻¹, G Band:1581.3cm⁻¹ , 2D Band:2697.2 cm⁻¹. Соотношения пиков I2D/IG: 1.7054 и ID/IG: 0.85, что говорит о формировании достаточно дефектного трехслойного графена. Определенная производителем BET удельная поверхность мала и составляет 161m²/г . Произведенный BT Corp графен практически не окислен, таким образом, не содержит на своей поверхности карбоксильных групп.

При проведении исследований навески 0.1 и 0.2 г иерархически структурированного углерода (ИСУ) и графена добавляли к 10 мл 0.1М и 1.0 М раствора бихромата калия (рН=7). Шестивалентный хром в смеси определяли титрованием с солью Мора. Количество доли трехвалентного хрома рассчитывали при вычитании из общего количества хрома, определенного спектрометрическим методом, количества хрома в шестивалентном состоянии.

Показано, что восстановление ионов шестивалентного хрома на поверхности как 0.1, так и 0.2 г ИСУ происходит немедленно, причем восстановление хрома в 0.1 М растворе

$K_2Cr_2O_7$ происходит на 100%, цвет раствора при этом изменяется на зеленый и не происходит выпадение осадка, гидроксида хрома (III). Например. Следовательно, Cr^{3+} присутствует в растворе в виде устойчивых аквакомплексов.

Восстановление ионов Cr^{6+} в 1.0 М растворе $K_2Cr_2O_7$ происходит на 58% при использовании навески 0.2 г и 51% при использовании навески 0.1 г. Цвет раствора при этом становится буро-зеленым. Видео процесса восстановления ионов шестивалентного хрома на поверхности ИСУ представлено в дополнительных материалах. По данным химического анализа, общая концентрация ионов хрома в растворе существенно уменьшается, вероятно, вследствие сорбции на поверхности ИСУ (Таблица 2).

Измерение кинетических закономерностей было невозможно, т.к. восстановление происходит в первую секунду взаимодействия и количество восстановленных ионов Cr^{3+} при увеличении времени взаимодействия не увеличивается.

При добавлении графена в количестве 0.1 и 0.2 г к 0.1М и 1.0 М раствора бихромата калия (рН=7) не обнаружено никакого взаимодействия, т.е. восстановления и адсорбции ионов хрома на поверхности графена.

Таким образом, на поверхности ИСУ, на которой имеются многочисленные активные карбонильные и карбоксильные группы, происходит немедленное восстановление ионов шестивалентного хрома до трехвалентного состояния в нейтральной среде, полнота которого зависит от исходной концентрации бихромат-ионов и количества нано-структурированного углерода, в то время как на поверхности графена, не содержащего карбонильных и карбоксильных групп, не происходит восстановления бихромат-иона в нейтральной среде.

Пористая структура, удельная поверхность и степень окисления углеродных наноматериалов существенно влияют на величину и скорость восстановления ионов Cr^{6+} в нейтральной среде.

6.1. Исследование ИСУНМ после взаимодействия с 1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

ИСУ пленки после выдержки в растворе бихромата калия были изучены при помощи электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Как видно из микрофотографий, внешний вид пленок 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 хрома, т.е. подтверждается наше предположение о существовании ионов Cr^{3+} в растворе в виде устойчивых аквакомплексов. Энергодисперсионные спектры также 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 поверхности, причем, в достаточно больших количествах, но толщина этих углеродных пленок около 1 мкм, что в 1000 раз больше, чем у графена. Поэтому, сорбционные свойства ИСУ не очень высоки.

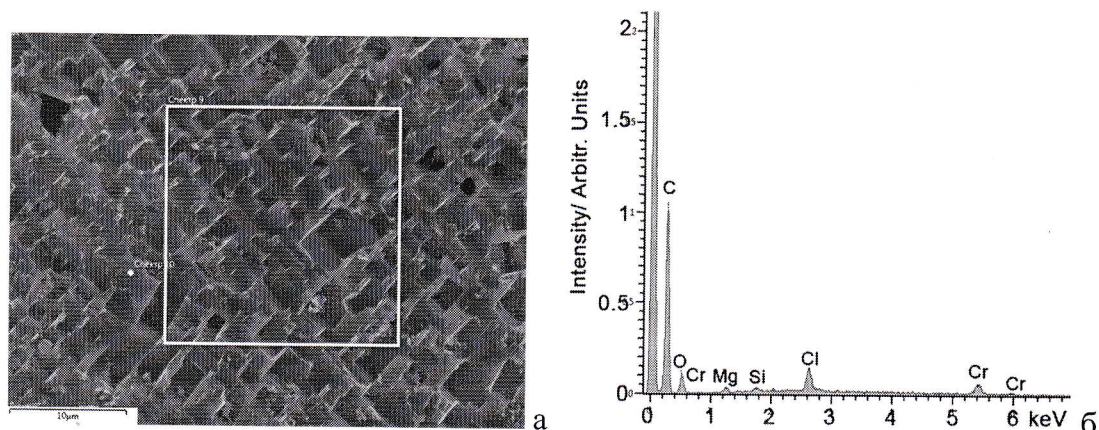


Рисунок 13. Изображение во вторичных электронах (а) и EDX (б) спектр развитой стороны ИСУНМ после адсорбции ИСУНМ.

На поверхности графена фирмы ВТ Согр ионы хрома не восстанавливаются и не сорбируются. Как было показано в исследованиях, адсорбция Cr^{3+} из водных растворов сульфата хрома растет с уменьшением удельной поверхности адсорбентов. На более микропористом исходном углеродном волокне адсорбция практически не наблюдается, так же как и на графене в нашем исследовании.

Таблица 4

Химический состав развитой (1) и гладкой сторон (2) ИСУНМ после адсорбции ионов Cr в 1М $K_2Cr_2O_7$ по данным EDX анализа

	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	-
Total	100.00	100.00

Это позволяет сделать вывод, что хром адсорбируется только на иерархически структурированной поверхности и в больших количествах, но углеродные пленки имеют толщину около 1 мкм, что в 1000 раз толще графена. Следовательно, сорбционные свойства ГСК очень высоки.

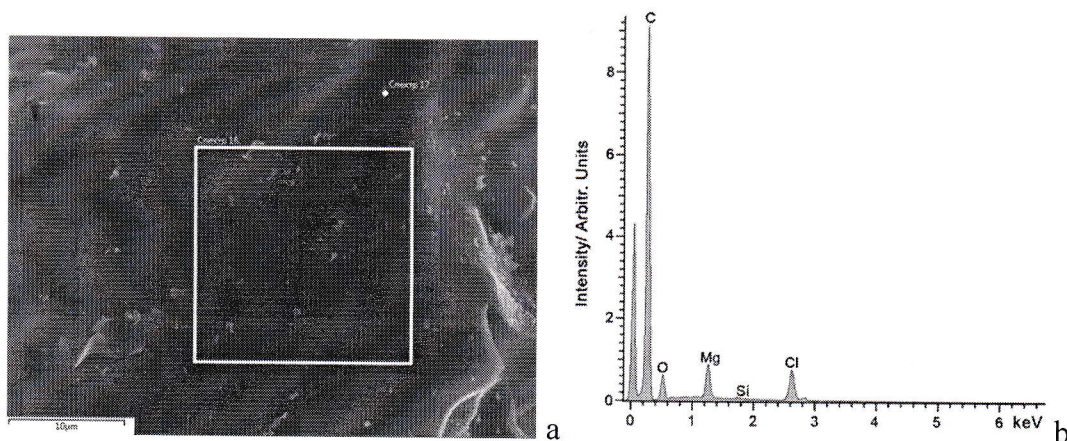


Рисунок 14. Изображение во вторичных электронах (а) и EDX (б) спектр гладкой стороны ИСУНМ после адсорбции ИСУНМ.

На обзорном фотоэлектронном спектре ИСУ 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 прореагировавшей пленки, т.е., как и следовало ожидать, углеродная пленка окислилась, в то время как шестивалентный хром восстановился.

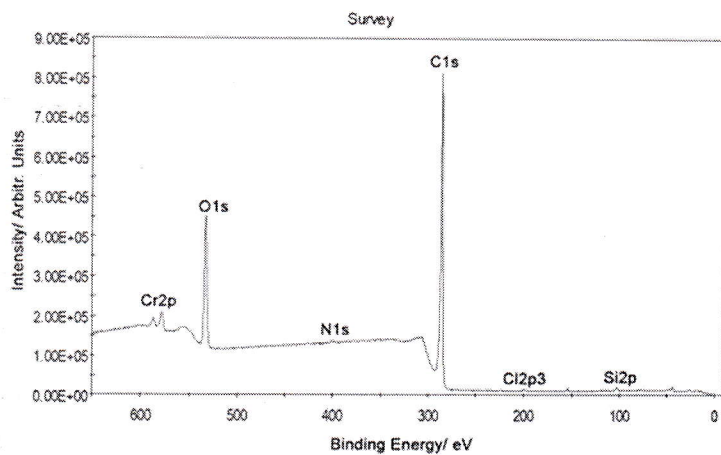


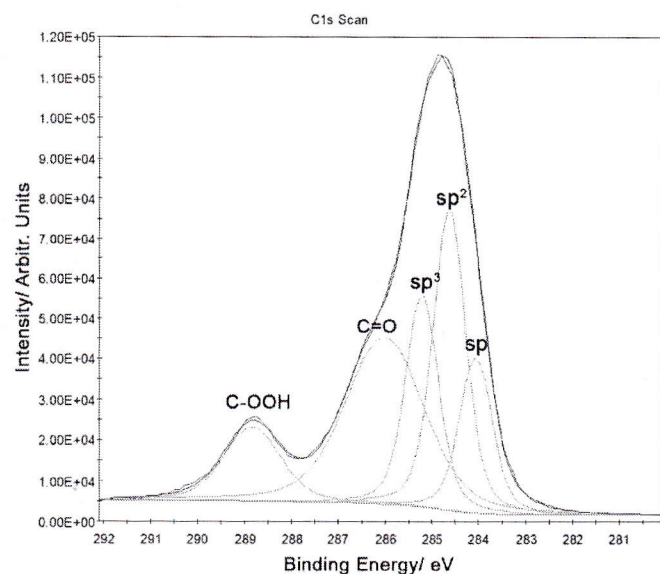
Рисунок 15. Обзорный спектр ИСУНМ после восстановления и адсорбции ионов хрома.

Таблица 5.

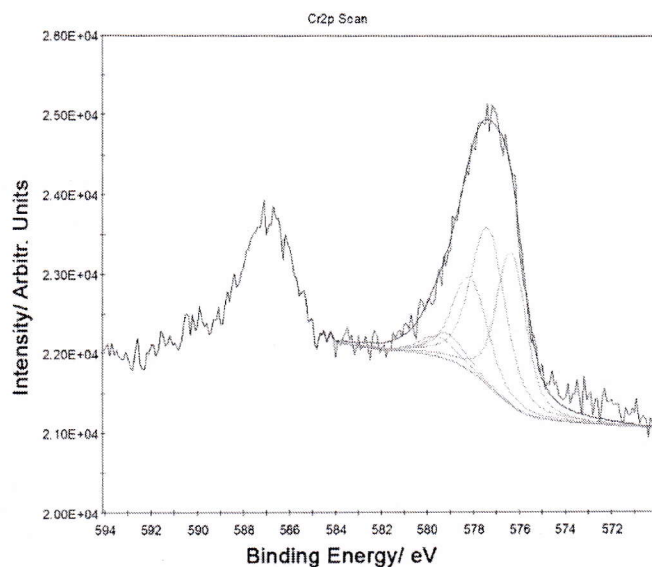
Элементный состав и количественная оценка обзорного спектра XPS ИСУНМ после адсорбции ионов Cr в 0.1M растворе $K_2Cr_2O_7$.

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Atomic %
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

Деконволюция спектра Cr2p показывает только присутствие пиков энергии Cr (III), что подтверждает, что мы наблюдаем восстановление ионов шестивалентного хрома до трехвалентного состояния в нейтральной среде. Углерод окисляется с образованием большого количества карбоксильных групп.



а



в

Рисунок 16. XPS спектры высокого разрешения C1s (а) и Cr2p (с) ИСУНМ после адсорбции ионов Cr³⁺.

Таблица 6.

Элементный состав и количественная оценка спектра XPS высокого разрешения 1s C ИСУНМ после адсорбции ионов Cr³⁺ в 0.1М растворе K₂Cr₂O₇.

Name	Peak BE	Height CPS	FWHM eV	Atomic %
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 sp2	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
N1s	399.74	519.45	2.27	0.24
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
Cr2p ₃ Cr(III)	576.34	1943.82	1.5	0.16
Cr2p ₃ Cr(III)	577.35	1982.69	1.8	0.2
Cr2p ₃ Cr(III)	578.13	1185.25	1.8	0.12
Cr2p ₃ Cr(III)	579.13	325.6	1.8	0.03
Cr2p ₃ Cr(III)	579.54	25.77	1.8	0.03

Для более точного определения были сняты спектры высокого разрешения для основных элементов в провзаимодействовавшей с хромом пленке. Спектр углерода, также как и у исходной пленки, можно разложить на составляющие : sp, sp² и sp³ гибридизации и карбонильную C=O, а также карбоксильную группы C-OOH. При этом доля sp-гибридизированного углерода остается постоянной, а доля sp²-гибридизированного углерода уменьшается с 39 % до 20%, доля sp³-гибридизированного углерода уменьшается с 20 до 14%, а доля карбонильного углерода увеличивается с 4 до 26%.

6.2. Исследование восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома на ИСУНМ в нейтральных и кислых водных растворах

Восстановительные и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов изучали в статическом режиме при комнатной температуре (25^o C) из водных растворов дихромата калия с концентрацией от 0.01 до 0.2 М без перемешивания.

Во время эксперимента навески иерархически структурированного углерода (ИСУ) добавляли к 10 мл 0.01 М; 0.05 М; 0.1 М и 0.2 М растворы дихромата калия (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 смеси определяли титрованием солью Мора. Содержание трехвалентного хрома рассчитывали путем вычитания количества шестивалентного хрома из общего количества хрома, определенного спектрометрическим методом.

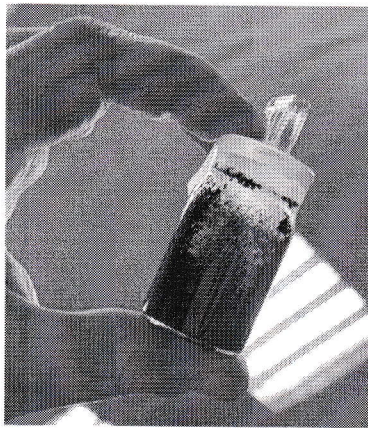


Рисунок 17. Оптическая фотография бюкса с углеродным наноматериалом немедленно после взаимодействия с 0.1 М раствором $K_2Cr_2O_7$

Эксперименты первоначально проводились для определения степени очистки растворов, содержащих ионы Cr^{6+} , в зависимости от времени обмена контактом с углеродным материалом. Фотографии результатов восстановления шестивалентного хрома на поверхности ГСК представлены на рисунке 6.

Установлено, что восстановление ионов шестивалентного хрома на поверхности HSC разной массы происходит мгновенно.

Затем были проведены эксперименты по определению степени восстановления растворов, содержащих ионы Cr^{6+} , в зависимости от веса углеродных материалов HSC. По конечной (C_f) и начальной (C_i) концентрации ионов Cr^{6+} степень восстановления (R) загрязненных вод по формуле (5):

$$R = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100\%, \quad (5).$$

Ионы Cr^{6+} в 0.2 М растворе $K_2Cr_2O_7$ восстанавливаются на 61% и 55%, когда добавленное количество HSC составляет 0.2 г и 0.1 г, соответственно (рис. 7а). Цвет раствора становится коричневатозеленым (рис. 6а). Примечательно, что хром в 0.05 М и 0.1 М растворе $K_2Cr_2O_7$ подвергается 100% восстановлению на поверхности 0.5 г HSC (Рисунок 7а), в результате чего цвет раствора меняется на зеленый и без образования осадка ($Cr(OH)_3$) (Рисунок 6б), следовательно, Cr^{3+} существует в растворе в виде стабильных аквакомплексов.

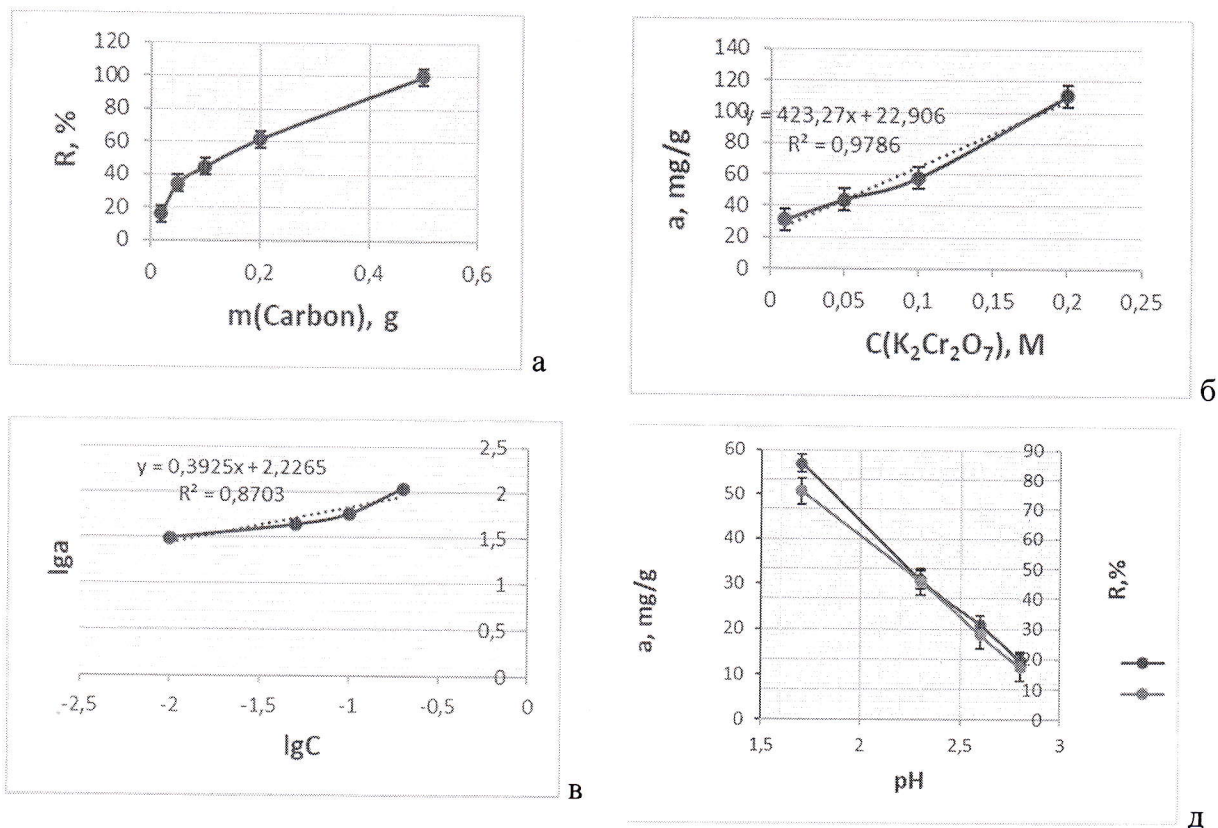


Рисунок 18. Зависимость восстановительной (а) активности с использованием различных навесок ИСУНМ, и сорбционной активности ИСУНМ с различными концентрациями Cr^{6+} в линейных (б) и координатах Фрейндлиха (в), и в зависимости от рН.

Кинетическое исследование не могло быть проведено, потому что восстановление происходит в первую секунду взаимодействия, а увеличение времени взаимодействия не приводит к увеличению количества ионов Cr^{3+} в растворе, как на поверхности хлопьев HSC. Не было обнаружено влияния температуры на восстановление и адсорбцию трехвалентных ионов хрома при нагревании растворов до 90°C , поэтому изотермы при различных температурах не изучались, а термодинамические характеристики не учитывались.

Таким образом, на поверхности ИСУ, содержащего многочисленные активные карбонильные и карбоксильные группы, ионы шестивалентного хрома мгновенно восстанавливаются до трехвалентного состояния в нейтральной среде. Полнота этого восстановления зависит от начальной концентрации дихромат-ионов и количества наноструктурированного углерода.

Результаты химического анализа показывают, что общая концентрация ионов хрома в растворе существенно снижается, вероятно, вследствие сорбции на поверхности ГСК. Количество адсорбированных ионов рассчитывали по разнице их содержания в растворах до и после сорбции. Величину адсорбции (мг / г) рассчитывали по формуле (6):

$$a = \frac{c_i - c_f}{m} \times V, \quad (6),$$

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

Изотерма 18 в представляет собой тип изотерм НЗ, характерный для полимолекулярной адсорбции на пористых адсорбентах. Этот тип изотермы возможен в случае высокого сродства адсорбента к адсорбенту и чрезвычайно сильной адсорбции. Такие изотермы обычно являются результатом обмена между функциональными группами сорбента и адсорбированными ионами. В нашем случае адсорбция ионов хрома сопровождается восстановлением ионов шестивалентного хрома.

Изотерма хорошо линеаризуется только в координатах Фрейндлиха, что удобно для средних степеней адсорбции: $a = K_f c^{1/n}$, при K_f , равном 168.46, и $1/n$, равном 0.3925 при R^2 0,87, тем самым подтверждая, что эта изотерма лучше описывает адсорбция хрома на композите HSC.

Как видно (рис. 18б), адсорбционная способность композита HSC высока и, в зависимости от концентрации исходного бихромата, достигает 111 мг / г, что намного выше, чем у большинства углеродных волокон, углеродных наноматериалов и оксидных сорбентов [28 -34], которые используются в настоящее время.

Удельная поверхность и степень окисления углеродных наноматериалов существенно влияют на полноту и скорость восстановления ионов Cr^{6+} в нейтральной среде, как было показано во многих предыдущих работах [5, 15].

Удельная поверхность пленок HSC составляет $547 \text{ м}^2/\text{г}$, а окисленного углерода в нем составляет всего 9% - очень низкая величина для углеродного наноматериала, поэтому композиты HSC демонстрируют одновременно высокое сродство к восстановлению и сорбции.

Эффект изменения pH в кислой среде был изучен в 0.1 М растворе $K_2Cr_2O_7$ с добавлением 0.01 г HSC (рис. 18д). Было обнаружено, что сдвиг pH до 1.7 позволяет добиться гораздо большего восстановления при той же массе углерода. К сожалению, адсорбция ионов Cr^{3+} в кислых средах меньше, чем в нейтральных.

Проведено сравнение адсорбционных свойств впервые полученных в данной работе пленок HSC с оксидом графена и углеродными нанотрубками, а также другими углеродными наноматериалами, наиболее близкими по аллотропному и химическому составу. Однако основные исследования адсорбции шестивалентного хрома были выполнены авторами в очень разбавленных кислых растворах дихромата калия при pH 4 или ниже. Наиболее значительным преимуществом применения HSC 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 ИСУНМ в таблице 7.

Таблица 7

Адсорбционная способность ионов Cr (VI) различными углеродными адсорбентами

Название углеродного наноматериала	pH	Адсорбционная способность, mg g ⁻¹	Ссылки
Оксид графена (GO)	4	1.222	36
Многослойные углеродные нанотрубки (MCNT)	2	4.0	37
MCNT	2.8	2.5	37
MCNT	4.4	1.5	37
Ионная жидкость-хитозан-GO (IL-CS-GO)	7	75	38
IL-CS-GO	3	145.35	38
CS-GO	2	104.16	39
Пленка Spirulina sp.	2	43.2	40
Переработанная газетная бумага	3	59.88	42
ИСУНМ	7	111	Эта работа

Таким образом, восстановление и адсорбция ионов трехвалентного хрома очень успешны даже в нейтральных средах на поверхности пленок HSC. Полнота восстановления и сорбции зависит только от взвешенной массы пленок HSC, а не от pH, температуры или времени выдержки. Значения адсорбции, рассчитанные по формуле (3) и из спектров EDX, хорошо согласуются, что свидетельствует о высокой степени поглощения ионов хрома пленками, иерархически структурированными с одной стороны.

Пленки HSC 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 фильтры.

Заключение

1. Впервые синтезирован иерархически структурированный углеродный наноматериал, состоящий из смеси sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизированного углерода. Хлопья обладают ярко выраженной кристаллической структурой с одной стороны, оставаясь гладкими с другой стороны и имеют удельную поверхность порядка $540 \text{ м}^2/\text{г}$.
2. Методами рентгеновской фотоэлектронной и Оже- спектроскопии показано, что соотношение различных гибридных состояний углерода в пленке может существенно меняться при замене менее активного металла-катализатора цинка на магний или алюминий.
3. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что полученный ИСУНМ образован графеном с включениями наноалмазной структуры со средним размером кристаллов наноалмазов 2-5 нм,
3. Впервые предложен механизм образования иерархически структурированной графен-наноалмазной пленки.
4. Исследовано влияние термического отжига на микроструктуру, химический и фазовый состав иерархически структурированных углеродных нанокомпозиционных материалов.
5. Впервые доказана большая термическая стабильность нанокомпозиционных материалов, содержащих большее количество углерода в наиболее термически стабильной форме - sp – гибридном состоянии.
6. Впервые изучен процесс одновременного восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома на поверхности иерархически структурированного углеродного композита в нейтральной среде. восстановление хрома в 0.1 М растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ происходит на 100%, при этом Cr^{3+} присутствует в растворе в виде устойчивых аквакомплексов. Ионы трехвалентного хрома сорбируются только на развитой стороне пленки в то время, как на гладкой стороне пленки хром не обнаружен.
7. Показана высокая адсорбционная способность ИСУНМ к ионам трехвалентного хрома 111 мг/г углерода, что является одним из самых высоких среди всех известных углеродных наноматериалов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. F. Carvalho, T. Holz, N. F. Santos, M. C. Ferro, M. A. Martins, A. J.S. Fernandes, R.F. Silva, F. M. Costa. Simultaneous CVD synthesis of graphene-diamond hybrid films- Carbon 98 (2016) 99-105.
2. S. Sainio, T. Palomki, S. Rhode, M. Kauppila, O. Pitkдnen, T. Selkдld, G. Tothd, Mi. Moram, K. Kordas, J. Koskinene, T. Laurila Carbon nanotube (CNT) forest grown on

- diamond-like carbon (DLC) thin films significantly improves electrochemical sensitivity and selectivity towards dopamine - *Sensors and Actuators B* 211 (2015) 177–186.
3. J.-K. Lee, P. John, S.-C. Kim, W.-S. Lee, J.I.B. Wilson Synthesis and characterization of freestanding diamond/carbon nanoflake hybrid films. *Diamond & Related Materials* 17 (2008) 1216–1220.
 4. X. Hu, C. Chen, S. Lu. High mobility n-type conductive ultrananocrystalline diamond and graphene nanoribbon hybridized carbon films- *Carbon* 98 (2016) 671-680.
 5. R.Narayanan, H. Vijwani, S. M. Mukhopadhyay, P. R. Bandaru. Electrochemical charge storage in hierarchical carbon manifolds- *Carbon* 99 (2016) 267-271.
 6. Juchan Yang, Yan Zhang, Doo Young Kim Electrochemical sensing performance of nanodiamond-derived carbon nano-onions: Comparison with multiwalled carbon nanotubes, graphite nanoflakes, and glassy carbon - *Carbon* 98 (2016) 74-82.
 7. Z. Yang, H. Nie, X. Chena, X. Chen, S. Huang. Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction - *Journal of Power Sources* 236 (2013) 238-249.
 8. Y. Song, W. Fang, R. Brenes, J. Kong Challenges and opportunities for graphene as transparent conductors in optoelectronics – *Nanotoday*, 10, Issue 6, December 2015, Pages 681–700
 9. S. Fierro, T. Watanabe, K. Akai, Y. Einaga, Highly sensitive detection of Cr⁶⁺ on boron doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta* 82 (2012) 9– 11.
doi:10.1016/j.electacta.2012.03.030
 10. M. R. Pacquiao, M. D.G. de Luna, N. Thongsai, S. Kladsomboon, P.Paoprasert, Highly fluorescent carbon dots from enokitake mushroom as multifaceted optical nanomaterials for Cr⁶⁺ and VOC detection and imaging applications.,*Applied Surface Science* 453 (2018) 192–203 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.199> .
 11. L. G. Bettini, F. D. Foglia, P. Piseri, P. Milani, Interfacial properties of a carbyne-rich nanostructured carbon thin film in ionic liquid, *Nanotechnology* 27 (2016) 11.
 12. C. Long, L. Jiang, X. Wu, Y. Jiang, D. Yang, C. Wang, T. Wei, Z. Fan, Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance supercapacitors, *Carbon* 93 (2015) 412–420.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.040>.
 13. Long C., Jiang L., Wu X., Jiang Y., Yang D., Wang C., Wei T., Fan Z. Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance supercapacitors. - *Carbon* 93 (2015) 412 –420.

14. A. B. Fuertes, M. Sevilla. High-surface area carbons from renewable sources with a bimodal micro-mesoporosity for high performance ionic liquid-based supercapacitors. -Carbon 94 (2015) 41 –52.
 15. Zh. Li, W. Lv , Ch. Zhang, B. Li, F. Kang, Q.-H. Yang. A sheet-like porous carbon for high-rate supercapacitors produced by the carbonization of an eggplant. -Carbon 92 (2015) 11 –14.
 16. Cheng P., Gao Sh., Zang P., Yang X., Bai Y., Xu H., Liu Z., Lei Z. Hierarchically porous carbon by activation of shiitake mushroom for capacitive energy storage.- Carbon 93 (2015) 315 –324.
 17. Deng X., Zhao B., Zhu L., Shao Z. Molten salt synthesis of nitrogen-doped carbon with hierarchical pore structures for use as high-performance electrodes in supercapacitors.- Carbon 93 (2015) 48 –58.
 18. V.A. Yolshina, L.A. Yolshina, V.A. Elterman, E.G. Vovkotrub, A.A. Shatunova, V.I. Pryakhina, N.A. Khlebnikov, N.V. Tarakina, Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films, *Matériaux and Design* 135 (2017) 343–352 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.033>.
 19. L. A. Elshina, V. A. Elshina, Synthesis of a Nanocrystalline α -Al₂O₃ Powder in Molten Halides in the Temperature Range 700–800°C, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2 (2020) 138–141. DOI: 10.1134/S0036029520020044.
 20. R. Blum, P. Molian. CO₂ laser coating of nanodiamond on aluminum using an annular beam.- *Applied Surface Science* 288 (2014) 1 –8.
 21. Chiem C.V., Seo H.-K., Ansari S.G., Kim G.-S., Seo J.M., Shin H.-S. Lonsdaleite diamond growth on reconstructed Si (100) by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) – *Korean J.Chem.Eng.* 20(6) (2003) 1154-1157.
 22. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. - *Solid State Communications* 143 (2007) 47–57.
 23. Ferrari A. C., Basko D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene - *Nature Nanotechnology* 8 (2013) 235–246.
- Ferrari
24. Qingkai Zeng, Linjun Wang, Lingyun Shi, Kaifeng Qin, Jian Huang, Ke Tang, Jiahua Min, Weimin Shi, Yiben Xia. Optimizing hydrogen plasma etching process of preferred (110)-textured diamond film// *Surface & Coatings Technology* 228 (2013) S379–S381.
 25. Turgeon S., Paynter R.W. On the determination of carbon sp²/ sp³ ratios in polystyrene polyethylene copolymers by photoelectron spectroscopy - *Thin Solid Films* 394 (2001) 44 -48.

26. Yu. Antipina, Pavel B. Sorokin. Converting Chemically Functionalized Few-Layer Graphene to Diamond Films: A Computational Study. - *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 2828–2836.
27. Alexander G. Kvashnin, Leonid A. Chernozatonskii, Boris I. Yakobson, and Pavel B. Sorokin. Phase Diagram of Quasi-Two-Dimensional Carbon, From Graphene to Diamond- *Nano Lett.* 2014, 14, 676–681.
28. Zhu, L.; Hu, H.; Chen, Q.; Wang, S.; Wang, J.; Ding, F. Formation and Electronic Properties of Hydrogenated Few Layer Graphene. *Nanotechnology* 2011, 22, 185202.
29. Odkhuu, D.; Shin, D.; Ruoff, R. S.; Park, N. Conversion of Multilayer Graphene into Continuous Ultrathin sp³-bonded Carbon Films on Metal Surfaces. *Sci. Rep.* 2013, 3, 3276.
30. Rajasekaran, S.; Abild-Pedersen, F.; Ogasawara, H.; Nilsson, A.; Kaya, S. Interlayer Carbon Bond Formation Induced by Hydrogen Adsorption in Few-layer Supported Graphene. *Phys. Rev. Lett.* 2013, 111, 085503.
31. Sun Y., Kvashnin A.G., Sorokin P.B., Yakobson B.I., Billups W.E. Radiation-Induced Nucleation of Diamonds from Amorphous Carbon. Effect of Hydrogen. - *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 1924-1928.
32. Shen Y, Boffa V, Corazzari I, Qiao A, Tao H, Yue Y. Revealing hidden endotherm of Hummers' graphene oxide during low-temperature thermal reduction. *Carbon.* 2018; 138:337–47. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.018>.
33. A. G. Bannov, M. V. Popov, P. B. Kurmashov, Thermal analysis of carbon nanomaterials: advantages and problems of interpretation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2020) 142:349–370.
34. Y. Ma, L. Yang, L. Wu, P. Li, X. Qi, L. He et al., Carbon nanotube supported sludge biochar as an efficient adsorbent for low concentrations of sulfamethoxazole removal, *Science of the Total Environment* 718 (2020) 137299. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137299>.
35. L. Liang, M. Zhou, K. Li., L. Jia, Facile and fast polyaniline-directed synthesis of monolithic carbon cryogels from glucose, *Microporous and Mesoporous Materials* 265 (2018) 26–34, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.01.035>.
36. J. Peng, M. Yang, J. Bi, R. Sheng, L. Li, Hydrogen existence state of a hydrogenated amorphous carbon coating and its thermal stability, *Diamond & Related Materials* 99 (2019) 107535.
37. N.K. Mondal, S. Chakraborty, Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Applied Water Science* 10, 61 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13201-020-1142-2>

38. J. Hu, S.W. Wang, D.D. Shao, Y.H. Dong, J.X. Li, X.K. Wan, Adsorption and Reduction of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Multiwalled Carbon Nanotubes. *The Open Environmental Pollution & Toxicology Journal* 1, 66–73 (2009). <https://doi.org/10.2174/1876397900901010066>
39. L. Li, Ch. Luo, X. Li, H. Duan, X. Wang, Preparation of magnetic ionic liquid/chitosan/graphene oxide composite and application for water treatment. *International Journal of Biological Macro-molecules* 66, 172–178 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijbio mac.2014.02.031>
40. M.S. Samuel, J. Bhattacharya, S. Raj, N. Santhanam, H. Singh, N.D. Pradeep Singh, Efficient removal of Chromium (VI) from aqueous solution using chitosan grafted graphene oxide (CS-GO) nanocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules* 121, 285–292 (2019).
41. R. Gerhardt, B.S. Farias, J.M. Moura, L.S. de Almeida, A.R. da Silva, D. Dias, T.R.S. Cadaval Jr., L.A.A. Pinto, Development of chitosan/Spirulina sp. blend films as biosorbents for Cr⁶⁺ and Pb²⁺ removal. *International Journal of Biological Macromolecules* 155, 142–152 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijbio mac.2020.03.201>
42. M.H. Dehghani, D. Sanaei, I. Ali, A. Bhatnagar, Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated waste news-paper as a low-cost adsorbent: Kinetic modeling and isotherm studies. *Journal of Molecular Liquids* 215, 671–679 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.057>.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО-КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи

1. 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**, A.M. Murzakaev // *Synthetic Metals*. – 2015. – V. 205. – P. 85–91.
2. Yolshina V.A. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films / **V.A. Yolshina**, L.A. Yolshina, V.A. Elterman, N.A. Khlebnikov, N.V. Tarakina // *Materials and Design*. – 2017. – V.135. – P.343 – 352.
3. Yolshina V.A. SEM and XPS Study of Cr⁶⁺ Removal from Wastewater via Reduction and Adsorption by Hierarchically Structured Carbon Composite in Neutral Media / **V.A. Yolshina**, L.A.Yolshina, V.I.Pryakhina // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2021.
4. Elshina V.A. Electrochemical Synthesis of Graphene in Molten Salts / **V.A. Elshina**, L.A. Elshina, // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2021. – V. 2. – P. 206-212.
5. 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.2 – P.138–141.

6. Yolshina L.A. Study of thermal stability of hierarchical structured carbon composite flakes / L.A. Yolshina, V.A. Yolshina, S.V. Pershina, V.I. Pryakhina //Diamond & Related Materials. In Press.

Тезисы докладов

1. Елшина Л.А. Синтез новых катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов / Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, **В.А. Елшина**, Г.В. Нечаев, Б.Н. Слаутин, В.И. Пряхина, Д.В. Пелегов, П.С. Зеленовский, В.Я. Шур // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в 5 томах. – Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – С. 361.
2. Елшина Л.А. Механизм формирования 2D и 3D углеродных материалов в расплавленной металлической матрице под слоем солевого расплава / Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, **В.А. Елшина**, В.А. Эльтерман, А.Г. Квашничев, Э.Г. Вовкотруб // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. тезисы докладов в пяти томах. – Уральское отделение Российской академии наук. – 2016. – С. 70.
3. Елшина Л.А. Синтез в солевом расплаве иерархически упорядоченной пленки наноалмаз-графен / Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, **В.А. Елшина**, Э.Г. Вовкотруб, А.А. Шатунова, В.И. Пряхина, П.С. Зеленовский, Б.Н. Слаутин, Д.В. Пелегов, В.Я. Шур, Н.А. Хлебников // В книге: XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. тезисы докладов в пяти томах. – Уральское отделение Российской академии наук. –2016. – С. 280.
4. Елшина Л.А. Синтез новых цинк-графеновых композитных материалов / Л.А. Елшина, **В.А. Елшина**, А.А. Шатунова // В сборнике: Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. Сборник материалов. – Екатеринбург. – 2016. – С. 156.
5. Елшина Л.А. Иерархически структурированный графен-наноалмазный композит / Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов, **В.А. Елшина**, Э.Г. Вовкотруб, А.А. Шатунова, В.И. Пряхина, Д.В. Пелегов, В.Я. Шур // В сборнике: Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. Сборник материалов. – 2016. – С. 155.
6. Елшина В.А. Синтез цинк-графеновых композитов, их аттестация и коррозионно-электрохимическое поведение / **В.А. Елшина** // В сборнике: XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием). Сборник трудов. – 2017. – С. 29-31.
7. Елшина В.А. Синтез иерархически- структурированной графен-наноалмазной пленки в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов / **В.А. Елшина** // В сборнике: XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико- химия и технология неорганических материалов" (с международным участием). Сборник трудов. – 2018. – С. 198-199.
8. Елшина В.А. Исследование термической стабильности иерархически структурированного углеродного композита / **В.А. Елшина** // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»– М.: МАКС Пресс. – 2021.