

На правах рукописи

СЫСОЕВ Виталий Игоревич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ
СЛОЕВ С ДИОКСИДОМ АЗОТА И АММИАКОМ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией
Окотруб Александр Владимирович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор, в.н.с.
Антонова Ирина Вениаминовна
ФГБУН Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск;

кандидат технических наук,
доцент кафедры химии и химической технологии
Баннов Александр Георгиевич
Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва

Защита состоится «13» декабря 2017г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Ак. Лаврентьева, д. 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «18» октября 2017г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Графен представляет исключительный интерес в качестве чувствительного материала для исследования взаимодействия поверхности с молекулами в газовой фазе благодаря своей двумерной структуре и уникальным физико-химическим свойствам. Преимуществами использования графеновых материалов в качестве сенсорных материалов является их высокая удельная поверхность и возможность изменения зарядового состояния и проводимости слоёв при взаимодействии с молекулами адсорбата. В последние годы, в связи с поиском областей применения графена, активно разрабатываются способы химической модификации графена атомами и функциональными группами. С одной стороны, ковалентная модификация позволяет регулировать электронные свойства и проводимость графена в широком диапазоне. С другой стороны, функциональные группы играют роль специфичных реакционных мест при адсорбции молекул. В зависимости от типа модификации, энергия взаимодействия между адсорбированной молекулой и графеном и перенос заряда в системе могут сильно меняться. Исследование закономерностей изменения структуры и электропроводимости модифицированных графенов открывает возможность изготавливать новые сенсорные материалы, обладающие улучшенной чувствительностью, высокой селективностью к анализируемым газам, и возможностью быстрого достижения адсорбционно-десорбционного равновесия. Применение экспериментальных и теоретических методов исследования взаимодействия молекул с поверхностью модифицированного графена и его функциональными группами позволяет понять механизм и энергетику взаимодействия в системе адсорбат-адсорбент.

Газовые сенсоры играют важную роль в нашей повседневной жизни. Обычное применение газовых сенсоров заключается в детектировании токсических примесей и взрывоопасных газов для охраны окружающей среды, обеспечения безопасности в промышленных процессах, жилье и публичных помещениях. Разработка высокочувствительных детекторов является актуальной задачей, среди них резистивные газовые сенсоры являются наиболее привлекательными благодаря простоте производства и использования, возможности миниатюризации.

Степень разработанности темы исследования. В настоящее время главной задачей является разработка эффективных газовых сенсоров, работающих при температурах близких к комнатной. В качестве чувствительного материала используют широкий круг материалов, включая простые вещества, оксиды металлов, органические вещества и разнообразные углеродные наноматериалы. Все более важную роль играют наноструктурированные материалы, которые демонстрируют большой потенциал при использовании в качестве чувствительных слоёв, благодаря высокой

удельной поверхности и контролируемым свойствам (проводимости, поглощению, люминесценции и др.). Механизм сенсорного отклика может сильно различаться в зависимости от выбранного материала и детектируемого газа. Для улучшения сенсорных характеристик графеновых материалов используют такие стратегии, как его поверхностная модификация, синтез гибридных или композиционных материалов. При создании таких материалов важна структура исходной углеродной поверхности, наличие дефектов и примесей. Выбор приемлемого метода модификации поверхности графена для получения эффективных сенсорных характеристик является актуальной задачей, для решения которой необходимо изучить морфологию, дефектность и состав исходной углеродной структуры, выявить механизм взаимодействия адсорбированных молекул с функциональными группами. В качестве молекул-адсорбатов в работе применяются аммиак (NH_3) и диоксид азота (NO_2), которые являются тестовыми реагентами для донорно-акцепторных взаимодействий с графеном.

Целью данной работы является изучение влияния морфологии, структуры и функционального состава на электрические свойства модифицированного графена и исследование влияния процессов взаимодействия электрон-донорных и электрон-акцепторных молекул с функциональными группами на графеновой плоскости.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать методики изготовления пленочных сенсорных элементов на основе диспергирования фторированного графита;
- изучить влияние стехиометрического состава фторированного графена на его электрофизические свойства;
- изучить сенсорные свойства плёнок модифицированного графена (частично восстановленных фторида графена, оксида графена и оксифторида графена) по отношению к воздействию электрон-донорных и электрон-акцепторных молекул. Разработать подходы сравнения термодинамических и кинетических характеристик адсорбции молекул на поверхности графена;
- изучить механизм взаимодействия молекул с F- и NO-функциональными группами графена.

Научная новизна работы. Систематических исследований сенсорных свойств графена, синтезированного из восстановленного фторированного графена ранее не проводилось, хотя фторированные графены имеют ряд преимуществ в сравнении с традиционно исследуемыми материалами, полученными из оксида графита, например, однородный функциональный состав. В диссертации предложено несколько методов восстановления фторированного графена и показано, что сенсорные свойства получаемых материалов зависят от функционального состава, наличия вакансионных дефектов, количества слоёв, а также морфологии получаемых материалов.

Кроме того, выявлены закономерности изменения электрической проводимости плёнок и изолированных частиц фторида графена с увеличением степени фторирования. Показано, что концентрация и тип функциональных групп влияют на величину переноса заряда и скорости адсорбции/десорбции молекул на поверхности графена и сделаны оценки взаимодействия молекул с функционализированной поверхностью.

Практическая значимость работы. Полученные данные могут быть использованы для создания простых, недорогих и высокоэффективных датчиков донорно-акцепторных молекул в газообразной среде. На основе полученных данных выявлены закономерности влияния содержания функциональных групп на процессы адсорбции и десорбции NH_3 и NO_2 . Показано, что сенсорные элементы на основе фторированного графена имеют лучшие кинетические характеристики по сравнению с кислород-функционализированным графеном.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя изготовление проводящих образцов из химически модифицированных графитовых материалов, исследование электрофизических свойств и электрического отклика на воздействие электрон-донорных и электрон-акцепторных газов и соотнесение их с морфологией, структурой и функциональным составом сенсорного материала. На основе кинетических характеристик и данных о структуре материала были построены модели взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Для диагностики материалов использовали набор методов, включающих в себя рентгеноспектральные методы (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS)), микроскопические методы (оптическая микроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ)) и спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС).

Положения, выносимые на защиту:

- разработка методик диспергирования и изготовления плёнок фторированного и оксифторированного графена, при которых не происходит существенного изменения состава материала;
- закономерности изменения транспортных свойств фторида графита в зависимости от стехиометрического состава;
- результаты определения состава и структуры частично восстановленного химически модифицированного графена;
- результаты измерений резистивного сенсорного отклика модифицированных графенов в зависимости от типа функциональных групп, дефектности и морфологических особенностей;
- механизмы взаимодействия адсорбированных молекул с функциональными группами и поверхностью графена.

Личный вклад автора. Результаты экспериментальных исследований, касающихся приготовления образцов, измерения электропроводности и электрического отклика образцов модифицированного графена, вошедшие в диссертационную работу, получены лично соискателем. Обработка результатов исследований, анализ литературных данных по теме диссертации выполнены лично автором. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикаций в научных журналах проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференции «РЭСХС-2013» (Бердск, Россия, 2013); всероссийской конференции «Индустриальные и информационные системы» (Новосибирск, Россия, 2013 и 2015 г.); международной конференции «Advanced Carbon Nanostructures» (Санкт-Петербург, Россия, 2013 и 2015 г.), 4-ой международной конференции «Graphene» (Тулуза, Франция, 2014); конференции СО-УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, Россия, 2014); всероссийской конференции «Графен: 2D молекула и кристалл» (Новосибирск, Россия, 2015 г.); школе молодых ученых «Графен и углеродные нанотрубки: новые горизонты» (Москва, Россия, 2015); Второй всероссийской конференции «Графен: 2D молекула и кристалл» (Новосибирск, Россия, 2017 г.).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в международных научных журналах, входящих в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и 10 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность результатов исследований основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных разными методами, с результатами моделирования. Полученные в настоящей работе экспериментальные и теоретические данные согласуются с исследованиями других научных групп. Кроме того, опубликование в рецензируемых международных журналах говорит о высокой значимости и информативности полученных данных.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объём работы. Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 36 рисунка и 7 таблиц, список литературы содержит 212 работ отечественных и зарубежных авторов. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, заключения и списка цитируемой литературы.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ RFMEFI61614X0007) в рамках совместно российско-немецкого исследовательского проекта «Синхротронные и нейтронные исследования накопителей энергии».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обосновывается актуальность темы, определены цели и задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и приводятся положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы в области исследования физико-химических свойств графеновых материалов. Кратко описаны методы получения, структура и свойства графена, а также способы его модификации. Рассмотрено влияние функционализации графена на его электронную структуру и физико-химические свойства. Сопоставлены сенсорные свойства графена и его производных, описано влияние способов и степени функционализации базальной плоскости графена на электропроводность получаемого материала. Рассмотрены теоретические и экспериментальные аспекты влияния структурных дефектов, функциональных групп и допирующих атомов на взаимодействие с молекулами в газовой фазе, которые в свою очередь оказывают решающее влияние на чувствительность и быстродействие резистивных газовых сенсоров. В заключении приведена сравнительная характеристика наиболее широко используемых материалов на основе графена в качестве газовых сенсоров. На основании анализа литературных данных сформулированы основные направления исследований, проведенных в рамках выполняемой работы.

Во *второй главе* описываются методики синтеза исследуемых материалов, их диспергирования в легкокипящих растворителях, способы получения тонких покрытий на непроводящих подложках, а также набор методов, необходимых для полной характеристики получаемых материалов. В качестве основных методов исследования в работе используются микроскопические методы (оптическая микроскопия, АСМ, СЭМ, ПЭМ); структурные методы (рентгенофазовый анализ, КРС, NEXAFS-спектроскопия); методы анализа состава материала (РФЭС) и электрические измерения (вольт-амперные характеристики, исследование сенсорных свойств).

В *третьей главе* диссертационной работы описаны результаты исследования сенсорных свойств модифицированных графеновых материалов. В первой части исследована зависимость степени

функционализации материала на электрические свойства. Во второй части исследовано влияние структурных дефектов и морфологии графеновых материалов на сенсорные свойства. В третьей части исследовано взаимодействие молекул с функциональными группами на поверхности графена и влияние типа и концентрации этих групп на сенсорные характеристики получаемых материалов. В качестве исходных материалов были использованы образцы фторированного графита, фтороксида графита, продукты термического разложения фторированного графита, синтезированные в Лаборатории физикохимии наноматериалов ИХХ СО РАН, и образцы восстановленного оксида графита, синтезированные в лаборатории проф. H. Song (Beijing National University) и предоставленные для проведения совместных исследований. Исследование сенсорных свойств материалов проводили на экспериментальной установке (рис. 1), которая позволяет контролируемо изменять концентрацию анализируемого газа в смеси и температуру подложки.

Влияние степени ковалентной модификации на электрофизические свойства фторированного графена. Фторирование графита с использованием газообразного BrF_3 при комнатной температуре приводит к ковалентному присоединению атомов фтора к базальной плоскости с равномерным распределением этих функциональных групп. В зависимости от времени синтеза и концентрации фторирующего агента возможно получить фторированный графит с содержанием фтора до 50 ат.%. Структурные изменения, происходящие с увеличением содержания фтора в образцах пленок, были соотнесены с изменением электрических свойств. Изменение сопротивления пленок фторированного графена имеет двухстадийный характер: на начальном этапе происходит уменьшение сопротивления, а при дальнейшем увеличении концентрации фтора в образце сопротивление

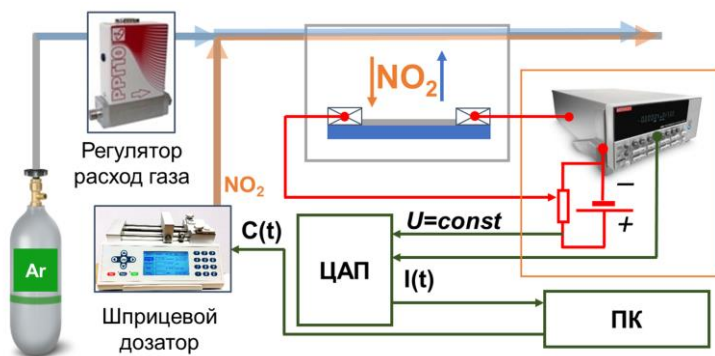


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования сенсорных свойств.

начинает возрастать и соединения с концентрацией фтора выше 22 ат.% становятся непроводящими. Такое поведение сопротивления пленок и изолированных частиц от концентрации функциональных групп хорошо описывается моделью, рассматривающей функционализацию с точки зрения геометрических дефектов и локальной плотности заряда этих групп [1]. При низких степенях функционализации, когда концентрация функциональных групп низка, группы присоединяются к графеновой плоскости равномерно. Вследствие этого индивидуальные группы, как правило, разделены и образование кластеров маловероятно. Увеличение степени функционализации сначала приводит к увеличению числа изолированных групп, до тех пор, пока расстояние между ними не сокращается, после чего происходит образование кластеров из двух, трех и более соседних функциональных групп, что вызывает уменьшение количества изолированных групп. Данная модель показывает, что изменение удельного сопротивления происходит немонотонным образом и имеет минимум в области низких степеней функционализации, который связан с наличием двух конкурирующих процессов, происходящих при ковалентном присоединении функциональных групп к графеновой плоскости: допирование за счет переноса заряда от графеновой сетки к функциональной группе и рассеяние носителей заряда на sp^3 -дефектах, образованных присоединением этих групп.

Влияние морфологии и дефектности на сенсорные свойства графеновых материалов. Согласно литературным данным, фторид графита состава $C_2F_{0,89}$ является изолятором с шириной запрещенной зоны $\sim 2,5$ эВ [3]. Исходный фторированный графит был восстановлен с использованием электронного пучка, однако, такой подход не позволяет регулировать содержание фтора на поверхности, что приводит к практически полному удалению атомов фтора. Изменение энергии электронного пучка приводило, главным образом, к изменению глубины восстановления фторида графита. При этом, в процессе восстановления не наблюдалось образования структурных дефектов или функциональных групп [2]. Полученный материал проявляет слабые сенсорные свойства как к диоксиду азота, так и к аммиаку, что может быть связано с большим количеством слоев фторированного графита, затронутых при облучении электронным пучком.

Использование термического расширения фторида графита в условиях моментального нагрева выше температуры его разложения приводит к почти полному восстановлению углеродной матрицы. В результате получают малослойные продукты термического расширения. В зависимости от выбранной температуры разложения (600, 700 или 800°C) возможно изменять количество слоев в стопке, дефектность и морфологию образцов, при этом концентрация функциональных групп в продуктах изменяется незначительно. На основании данных КРС-спектроскопии, было

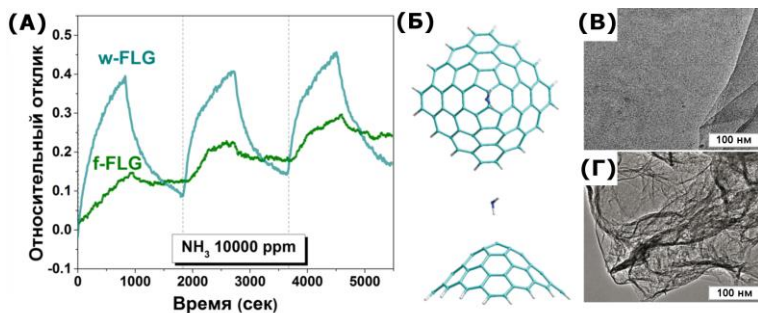


Рис. 2. Сравнение сенсорного отклика образцов, имеющих плоскую (f-FLG) и изогнутую (w-FLG) структуру на воздействие 10000 ppm аммиака (А). Вид сверху (*верхний*) и вид сбоку (*нижний*) наиболее энергетически выгодной конфигурации молекулы NH₃ (Б). ПЭМ-изображения материалов f-FLG (В) и w-FLG (Г).

предполагается, что дефекты, образующиеся в результате термализации, представляют собой главным образом вакансии. Количество вакансий возрастает с увеличением температуры обработки фторида графита. Относительный отклик полученных материалов возрастает с концентрацией вакансионных дефектов, что согласуется с теоретическими расчетами, которые предполагают увеличение энергии адсорбции на вакансиях и краевых атомах углерода по сравнению с бездефектной графеновой сеткой [3]. Кроме того, важную роль играет морфология образца. В полученной серии образцов продукт синтеза при температуре 600°C имеет более плоскую и равномерную структуру менее доступную для адсорбции молекул. Этот материал отвечает наименьшему отклику и наиболее хорошей регенерации. При увеличении температуры термического расширения происходит изменение морфологии и уменьшение числа слоев графена, что отражается в увеличении отклика сенсора и уменьшении степени его регенерации.

Для более детального исследования влияния морфологии на сенсорные свойства графена были синтезированы образцы оксида графита модифицированным методом Хаммера, используя в качестве исходного материала природный графит и механически обработанный природный графит. Механическая обработка в шаровой мельнице приводит к образованию кристаллитов графита меньшего размера с изогнутой структурой [6]. В результате термического восстановления образцов оксида графита образуются графеновые материалы, имеющие примерно одинаковое содержание кислородных групп, но различную морфологию. Получаемые образцы имеют плоскую (f-FLG) и изогнутую (w-FLG) структуру соответственно. Пленки w-FLG показали относительный отклик примерно в три раза больше (35%) по сравнению с f-FLG (10%) при воздействии

10000 ppm аммиака (рис. 2А). После продува чистым аргоном в течение 15 минут происходила регенерация образца w-FLG в каждом цикле не менее 85%, в то время как f-FLG показал регенерацию менее 40% за то же самое время.

В этом случае различие в сенсорных свойствах можно отнести к морфологическим особенностям w-FLG. Для подтверждения результатов было проведено теоретическое моделирование адсорбции аммиака на поверхности плоского листа графена и изогнутого листка графена (рис. 2Б). Модель изогнутого фрагмента графена построена посредством удаления атомов углерода из графеновой решетки, что привело к образованию топологических дефектов (рис. 2В). Адсорбция молекул NH_3 была изучена с обеих сторон полученной структуры. Результаты моделирования выявили более сильные и специфичные взаимодействия NH_3 с изогнутым графеном.

Влияние функционального состава на сенсорные свойства графена. Альтернативным способом восстановления фторида графита являлась обработка парами гидразин гидрата. Варьируя время обработки, были получены образцы с разной степенью восстановления (рис. 3А), которые показали различную чувствительность по отношению к одинаковой концентрации аммиака (рис. 3Б). При изменении концентрации NH_3 происходит пропорциональное изменение относительного отклика сенсора. Так как изменение сопротивления связано с адсорбцией молекул на поверхности, то получаемые зависимости отвечают изотерме Ленгмюра (рис. 3В). Для исследования адсорбции мы использовали приближение Ленгмюра, что все адсорбционные центры системы идентичны:

$$\theta = \theta_{\infty} \frac{bp}{1 + bp}, \quad (1)$$

где θ_{∞} – это общее количество адсорбционных мест, θ – количество заполненных мест, p – парциальное давление аналита, b – константа адсорбционно-десорбционного равновесия. С другой стороны

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}, \quad (2)$$

где ΔH_{ads} и ΔS изменение энтальпии адсорбции и энтропии системы, происходящее в процессе адсорбции. Изменение энтропии было оценено, используя выражение (3):

$$\Delta S = R \cdot \ln(RT). \quad (3)$$

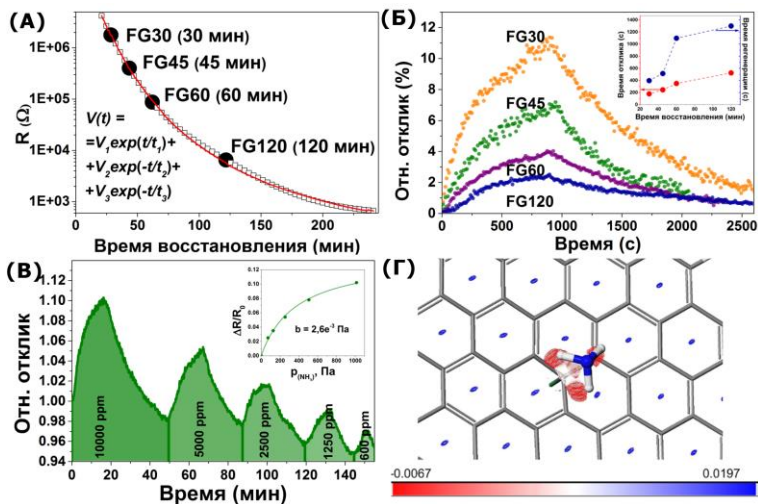


Рис. 3. Изменение сопротивления образца фторированного графита при восстановлении парами гидразин гидрата в течении 30 мин (FG30), 45 мин (FG45), 60 мин (FG60) и 120 мин (FG120) (А).

Относительный отклик материала, показывающий изменение амплитуды и времени отклика сенсора от времени восстановления фторированного графита в парах гидразин гидрата.

Во вставке показаны времена отклика и регенерации от времени восстановления (Б).

Изменение относительного отклика образца FG30 при уменьшении концентрации аммиака.

Во вставке приведена зависимость отклика от парциального давления NH_3 (В).

Диаграмма распределения силы взаимодействия между аммиаком и фрагментом фторида графена $C_{73}FH_{21}$ (Г).

Полученная зависимость относительного отклика от концентрации (приведена во вставке рис. 3В) хорошо описывается изотермой Ленгмюра (уравнение 3), в результате чего были рассчитаны константы адсорбции, равные $2.7 \cdot 10^{-3}$ и $2.2 \cdot 10^{-3}$ Па для образцов GF30 и GF60, соответственно. Используя выражения (2) и (3), мы оценили значения энергии адсорбции для образцов GF30 и GF60, равные 227 и 233 мэВ, соответственно.

Квантово-химическое моделирование взаимодействия восстановленной поверхности фторированного графена с молекулами NH_3 определило энергию адсорбции 0,23-0,27 эВ, что выше, чем соответствующая величина для немодифицированного графена 0,17 эВ. Сравнение энергии адсорбции, полученной из экспериментальных данных с квантово-химическими расчетами указывает на взаимодействие молекул аммиака с атомами углерода вблизи ковалентно присоединенного фтора. Эти адсорбционные центры образуют слабые нековалентные связи с анализируемыми молекулами, а сила взаимодействия определяется количеством атомов фтора, оставшихся на обратной стороне графена (рис. 3Г).

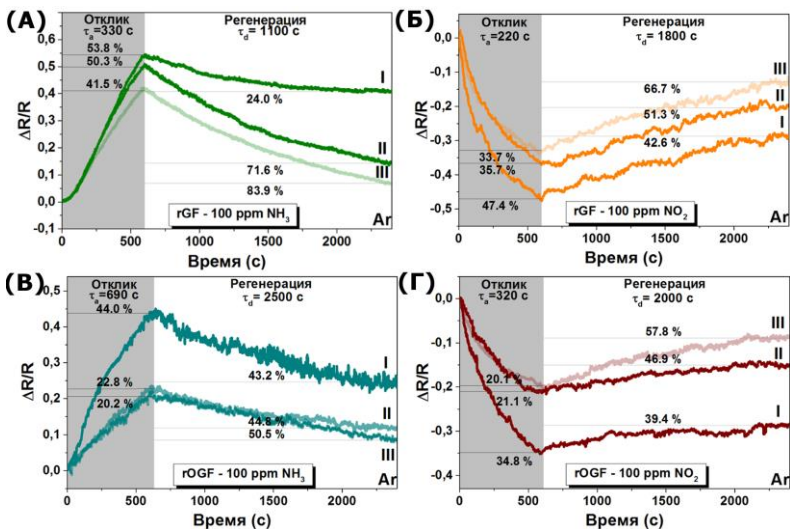


Рис. 4. Отклик пленок rFG (А, Б) и rOFG (В, Г) на воздействие 100 ppm аммиака (А, В) и диоксида азота (Б, Г). На рисунках указаны значения относительного отклика (область обозначена серым) и регенерации (белая область) образцов для соответствующих циклов воздействия (пронумерованы римскими цифрами).

Для изучения влияния функционального состава графена на его взаимодействие с электрон-донорными и электрон-акцепторными газами было проведено сравнительное исследование сенсорных свойств пленок оксифторированного и фторированного графена. Оба эти материала представляют собой графен с ковалентно присоединенными функциональными группами, равномерно распределенными по базальной поверхности. КРС-спектроскопия исходных образцов показывает высокую степень функционализации материалов. РФЭС-спектроскопия показывает присутствие F-содержащих групп в образцах фторида графита и F-, O-содержащих групп в составе оксифторида графита, причем основная часть последних представлена эпоксидными и гидроксильными группами. Механохимическая эксфолиация образцов функционализированных графитов приводит к частичному удалению фтор- и кислородсодержащих групп. Состав образцов пленок восстановленного фторида графена (rFG) и оксифторида графена (rOFG) был оценен по разложению РФЭС C 1s-спектров, эмпирическая формула имеет вид $CF_{0.25}O_{0.04}$ и $CF_{0.05}O_{0.06}$, соответственно. Так как первый образец содержит большое количество фтора, а второй имеет почти одинаковое содержание кислорода и фтора, эти системы хороши для сравнительного исследования с целью выявления влияния фтора

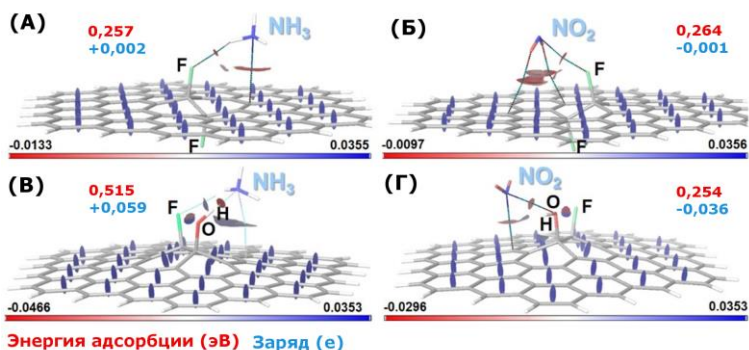


Рис. 5. Исоповерхности, отражающие нековалентные взаимодействия между молекулами NH₃ (А, В) или NO₂ (Б, Г) и фрагментами фторида графена (А, Б) и оксифторида графена (В, Г). Высокие по модулю отрицательные значения, обозначенные красным цветом, соответствуют сильным взаимодействиям. Высокие по модулю положительные значения, обозначенные синим цветом, соответствуют отсутствию связывания.

и кислородсодержащих групп на эффективность взаимодействия с молекулами в газовой фазе. Эффективность резистивных сенсоров была оценена по изменению относительного сопротивления в третьем цикле. Начальное сопротивление пленок rFG и rOFG составило 2,93 и 1,38 МΩ, соответственно. rFG сенсор имеет большую величину относительного изменения сопротивления на воздействие аммиака и более полную регенерацию, в сравнении с rOFG сенсором. Для диоксида азота, регенерация сенсоров rFG и rOFG имела одинаковое поведение, минимальные значения регенерации были на первом цикле и достигали ~60-70% после третьего цикла. В случае аммиака, rFG сенсор показал слабую регенерацию в первом цикле и ~90% в третьем, в то время как rOFG сенсор проявлял плохую регенерацию во всех трех циклах. Значения характерных времен адсорбции и десорбции аммиака на пленке rOFG примерно в два раза больше, чем значения на пленке rFG (рис. 4). По данным РФЭС-спектроскопии, поверхность rFG главным образом функционализована атомами фтора, в то время как rOFG содержит как фтор-, так и кислородсодержащие группы в одинаковых количествах. Следовательно, более сильное взаимодействие аммиака с поверхностью rOFG можно отнести к наличию кислородсодержащих функциональных групп. Полученный результат изучен с использованием квантово-химических расчетов. Учтявая данные РФЭС-анализа о составе и структуре материалов и механизмов реакций фторирования и фторокисления, были построены модели, отвечающие rFG и rOFG. Модели представляют собой графеновые фрагменты (C₈₀H₂₂), к центральной части которых присоединены два атома фтора или атом фтора

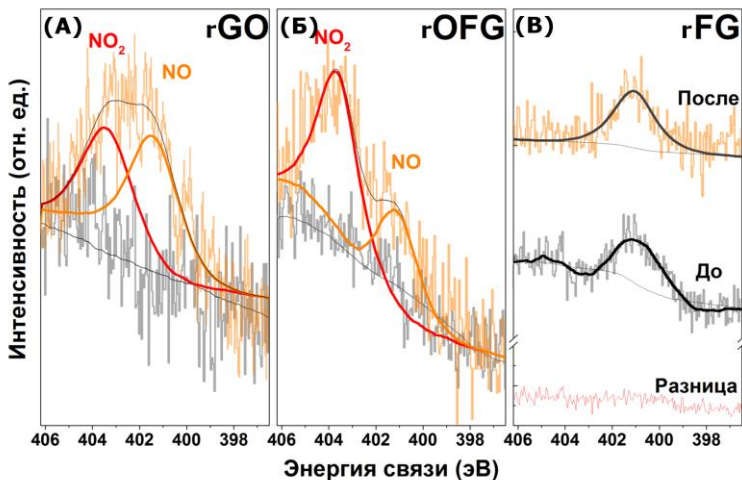


Рис. 6. Изменение N 1s-спектра восстановленного оксида графена (rGO), оксифторида графена (rOFG) и фторида графена (rFG) до (серая линия) и после (оранжевая линия) адсорбции молекул NO и NO₂.

РФЭС N 1s-спектр rGO показывает более сильную адсорбцию молекул NO, rOFG – NO₂, в то время как rFG имеет относительно слабую адсорбцию как молекул оксида азота, так и диоксида азота.

и гидроксильная группа, соответственно. В модели rOFG, фтор и –ОН группы были расположены на одной стороне графена, для того чтобы выявить их общий вклад в адсорбцию молекул аналита. Показано, что молекула NH₃ взаимодействует с фтором и кислородом через атомы водорода, молекула NO₂ ориентирована атомом азота к функциональной группе. В дополнение, молекулы имеют связывание с атомами углерода, находящимися рядом с функциональной группой. Однако эти взаимодействия намного слабее, чем первые из-за большого расстояния между молекулой адсорбата и графеном. Среди всех этих комплексов, модель взаимодействия rOFG с NH₃, в которой молекула сильно взаимодействует с гидроксильной группой, имеет наибольшее значение энергии адсорбции (рис. 5). Это согласуется с экспериментальными данными, которые показывают наилучшую регенерацию для rOFG сенсора.

Для дальнейшего исследования взаимодействия молекул с модифицированными графенами были проведены *in situ* РФЭС-исследования процессов адсорбции-десорбции оксида азота. В качестве объектов исследования были выбраны оксид графена, имеющий только кислородсодержащие группы (гидроксильные, карбонильные и карбоксиль-

ные), оксифторид графена (гидроксильные, карбоксильные и CF-группы) и фторид графена, который содержит только CF-группы. После адсорбции молекул и последующей десорбции были получены РФЭС C 1s- и N 1s-спектры образцов. C 1s-спектры не претерпели существенного изменения после адсорбции молекул оксидов азота, изменения N 1s-спектров показаны на рис. 6. Для восстановленного оксида графена (rGO), спектр имеет две составляющих примерно одинаковой интенсивности (рис. 6А). Высокоэнергетический компонент при 404,5 эВ соответствует энергии связи азота в NO₂, адсорбированного на поверхности графена [7]. Низкоэнергетический компонент при 400,8 эВ отвечает азоту в молекулах NO. Оба этих компонента присутствуют в N 1s-спектре rOFG, однако, интенсивность второго компонента примерно в два раза ниже интенсивности второго (рис. 6Б). В спектре rFG присутствует только один компонент при 401 эВ (рис. 6В), который можно отнести к азоту в исходном графите. Разница между спектрами до и после адсорбции молекул аналита дает прямую линию, свидетельствующую о полной десорбции газа на стадии откачки камеры.

Наши экспериментальные результаты показывают более сильную адсорбцию на оксиде и фтороксиде графена в сравнении с фторидом графена. Этот факт коррелирует с экспериментальными результатами исследования сенсорных свойств графена и оксида графена, которые проявляют частичную регенерацию при продуве инертным газом или вакуумной откачке, в то время как полная регенерация наблюдается при воздействии ультрафиолетового облучения или термической обработке [8, 9]. Возможное объяснение менее эффективной десорбции молекул NO с поверхности rGO по сравнению с rOFG,

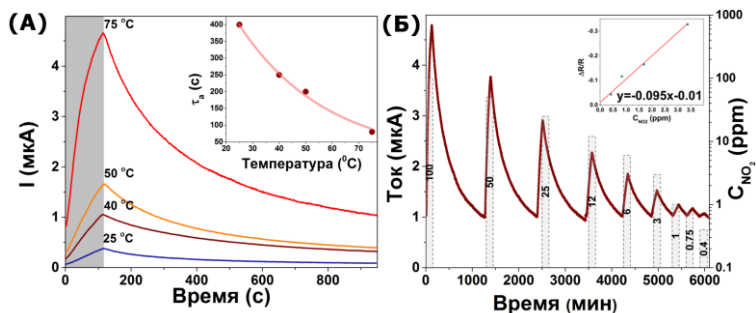


Рис. 7. Сенсорный отклик пленки rOFG на воздействие NO₂ при температурах 25, 40, 50 и 75 °С. Во вставке приведена зависимость времени адсорбции от температуры (А).

Изменение отклика при уменьшении концентрации NO₂ при температуре 75 °С.

Во вставке приведена линейная аппроксимация экспериментальных данных для низких концентраций аналита (Б).

заключается в сильном взаимодействии этих молекул с карбонильными группами, присутствующими в первом материале.

Теоретические данные показывают, что оксифторид графена имеет больший перенос заряда при адсорбции молекул аналита, который напрямую влияет на величину относительного отклика. Исходя из этого были изучены сенсорные свойства тонких пленок (~ 10 нм) оксифторида графена. Используя низкотемпературный отжиг в инертной атмосфере, получены образцы слабо восстановленного оксифторида графена (rOFG). Высокая степень функционализации приводит к сильному *p*-допированию, что в свою очередь увеличивает чувствительность при адсорбции электрон-акцепторных газов.

Как было показано выше, оксифторид графена имеет более медленные процессы адсорбции и десорбции газов из-за наличия гидроксильных и эпоксидных групп. С увеличением температуры происходит значительное уменьшение времени адсорбции (рис. 7А), что позволяет сократить, как время отклика, так и время регенерации без существенного уменьшения чувствительности материала. При уменьшении концентрации аналита происходит уменьшение относительного отклика (рис. 7Б), а также уменьшение характерных времен адсорбции и десорбции, что выражается появлением плато на стадии воздействия аналитом после 90-100 секунд и ~ 90% десорбцией при продуве. Зависимость относительного отклика отвечает изотерме Ленгмюра, при этом насыщение поверхности образца молекулами NO₂ происходит уже в диапазоне концентраций порядка 100 ppm. Для данного образца линейный диапазон наблюдается при концентрации диоксида азота ниже 4 ppm. В данном диапазоне концентраций относительный отклик падает от ~ 35% и достигает 4% при 0,4 ppm, что отвечает чувствительности 9,5%·ppm⁻¹ (см. вставку рис. 7Б).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики получения резистивных газовых сенсоров на основе соединений графита с фтором и/или кислородом. Показано, что химическое, термическое воздействие, облучение электронным пучком и механохимическая обработка позволяют изменять состав и дефектность поверхности материала, что оказывает влияние на энергию адсорбции молекул, величину отклика и кинетические характеристики сенсора.

2. Получен сенсор газообразного аммиака путем обработки чешуйки высокоориентированного фторида графита C₂F парами гидразин гидрата и впервые показано, что наличие атомов фтора, ковалентно связанного с обратной стороной графенового слоя, приводит к образованию энергетически выгодных мест для адсорбции. Энергия адсорбции, определенная из изотермы Ленгмюра, составила 0,23 эВ, что согласуется с данными квантово-химических расчетов и в полтора раза выше энергии взаимодействия аммиака с немодифицированным графеном.

3. Сравнительное исследование пленочных материалов, полученных механохимической обработкой фторида графита и оксифторида графита, выявило более быструю кинетику сенсорного отклика и низкую энергию адсорбции молекул аммиака и диоксида азота для фторированного графенового материала.

4. Селективное связывание молекул NO и NO₂ с кислородсодержащими группами выявлено посредством *in situ* РФЭС-исследования взаимодействия оксидов азота с поверхностью модифицированных графенов. Отсутствие адсорбированных молекул на поверхности фторида графита указывает на его перспективу для получения сенсора с высокой скоростью регенерации при комнатной температуре.

5. Показано, что увеличение температуры плёнки на основе восстановленного оксифторида графена до 75°C, приводит к улучшению повторяемости и повышению электрического отклика на порядок благодаря увеличению скоростей адсорбции/десорбции молекул диоксида азота, что обеспечивает чувствительность полученного материала на уровне 9,5%·ppm⁻¹.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Zhang S., Zhang D., Sysoev V.I., Sedelnikova O.V., Asanov I.P., Katkov M.V., Song H., Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Chen X. Wrinkled reduced graphene oxide nanosheets for highly sensitive and easy recoverable NH₃ gas detector // RSC Adv. – 2014 – V.4 – P. 46930-46933.
2. Katkov M.V., Sysoev V.I., Gusel'nikov A.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. A backside fluorine-functionalized graphene layer for ammonia detection // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V. 17. – P. 444-450.
3. Sysoev V.I., Gusel'nikov A.V., Katkov M.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Sensor properties of electron beam irradiated fluorinated graphite // J. Nanophotonics. – 2016, V. 10 – P. 012512-1-6.
4. Sysoev V.I., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Shubin Yu.V., Okotrub A.V. Thermally exfoliated fluorinated graphite for NO₂ gas sensing // Phys. Status Solidi B. – 2016 – V. 12 – P. 2492-2498.
5. Sysoev V.I., Okotrub A.V., Asanov I.P., Gevko P.N., Bulusheva L.G. Advantage of graphene fluorination instead of oxygenation for restorable adsorption of gaseous ammonia and nitrogen dioxide // Carbon. – 2017 – V. 118. – P. 225-232.
6. Sysoev V.I., Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Smirnov D.A., Bulusheva L.G. *In situ* XPS Observation of Selective NO_x Adsorption on the Oxygenated Graphene Films // Phys. Stat. Solidi B. – 2017. – DOI: 10.1002/pssb.201700267.

Список цитируемой литературы:

- [1]. Kolesnik-Grey M., Krstic V. Evolution of electrical resistivity in covalently functionalized 2D materials // Неопубликованные результаты.

- [2]. Withers F., Bointon T.H., Dubois M., Russo S., Craciun M.F. Nanopatterning of Fluorinated Graphene by Electron Beam Irradiation // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 3912-3916.
- [3]. Sanyal B., Eriksson O. Molecular adsorption in graphene with divacancy defects // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 113409.
- [4]. Huang J. HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling // *Acta Mater.* – 2009. – V. 47. – P. 1801-1808.
- [5]. Ruiz-Soria G., Paz A.P., Sauer M., Mowbray D.J., Lacovig P., Dalmiglio M., Lizzit S., Yanagi K., Rubio A., Goldoni A., Ayala P., Pichler T. Revealing the Adsorption Mechanisms of Nitroxides on Ultrapure, Metallicity-Sorted Carbon Nanotubes // *ASCNano.* – 2014. – V. 8. – P. 1375-1383.
- [6]. Fowler J.D., Allen M.J., Tung V.C., Yang Y., Kaner R.B., Weiller B.H. Practical chemical sensors from chemically derived graphene // *ACS Nano.* – 2009. – V. 3. – P. 301-306.
- [7]. Yavari F., Castillo E., Gullapalli H., Ajayan P.M., Koratkar N. High sensitivity detection of NO₂ and NH₃ in air using chemical vapor deposition grown graphene // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 100. – P. 203120.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Окотрубю А.В. за постановку задачи и обсуждение полученных результатов, д.х.н. Булушевой Л.Г., профессору Krstic V. За помощь в анализе результатов, к.ф.-м.н. Гусельникову А.В. за помощь в организации экспериментов, PhD Gray-Kolesnik M. за проведение электрофизических измерений, к.ф.-м.н. Асанову И.П. и к.ф.-м.н. Федосеевой Ю.В. за помощь в проведении РФЭС-измерений и интерпретации получаемых данных, Кожемяченко С.И. за данные спектроскопии комбинационного рассеяния света, Туру В.А., к.х.н. Пинакову Д.В. и к.х.н. Чеховой Г.Н. за предоставление исходных веществ, и всему коллективу лаборатории Физикохимии наноматериалов за помощь и обсуждение работы.

СЫСОЕВ Виталий Игоревич

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГРАФЕНОВЫХ
СЛОЕВ С ДИОКСИДОМ АЗОТА И АММИАКОМ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 12.10.2017.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 332

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090