

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

СЫСОЕВ Виталий Игоревич

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

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор

Окотруб Александр Владимирович

Новосибирск – 2017

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Список сокращений, принятых в рукописи | 4 |
| Введение | 5 |
| Глава 1. Литературный обзор | 10 |
| 1.1. Структура и свойства графена | 10 |
| 1.2. Синтез графена | 12 |
| 1.3. Синтез и свойства химически модифицированного графена | 16 |
| 1.3.1. Модификация графена органическими функциональными группами..... | 16 |
| 1.3.2. Оксид графена и модифицированный оксид графена | 17 |
| 1.3.3. Фторид графена | 20 |
| 1.3.4. Гидрид графена (графан) | 23 |
| 1.4. Сенсорные свойства графена и его производных | 23 |
| 1.4.1. Теоретические расчеты адсорбции..... | 26 |
| 1.4.2. Экспериментальные работы..... | 28 |
| 1.4.3. Сенсоры на основе исходного графена | 28 |
| 1.4.4. Влияние структурных дефектов на сенсорные свойства графена | 30 |
| 1.4.5. Влияние функционального состава графена на сенсорные свойства..... | 31 |
| 1.4.6. Сравнение эффективности сенсорных материалов..... | 36 |
| 1.5. Заключение и постановка задачи..... | 39 |
| Глава 2. Экспериментальная часть | 40 |
| 2.1. Исходные реагенты | 40 |
| 2.2. Синтез материалов | 40 |
| 2.3. Получение дисперсий | 42 |
| 2.4. Изготовление тонких плёнок..... | 45 |
| 2.5. Методы определения состава и структуры материалов | 45 |
| 2.6. Квантово-химические расчеты..... | 48 |
| 2.7. Электрические измерения | 48 |
| 2.7.1. Измерение электрической проводимости..... | 48 |
| 2.7.2. Измерение сенсорного отклика плёнок..... | 49 |
| 2.8. Заключение к главе 2..... | 52 |
| Глава 3. Результаты и их обсуждение | 53 |
| 3.1. Влияние степени ковалентной модификации на электрофизические свойства фторированного графена | 53 |
| 3.2. Влияние морфологии и дефектности на сенсорные свойства графеновых материалов..... | 59 |
| 3.2.1. Сенсорные свойства поверхности фторированного высокоориентированного графита низкоэнергетическим электронным пучком | 59 |

| | |
|--|------------|
| 3.2.2. Сенсорные свойства плёнок из термически расширенного фторированного графита | 62 |
| 3.2.3. Сенсорные свойства плёнок из термически восстановленного оксида графена | 69 |
| 3.3. Влияние функционального состава на сенсорные свойства графена | 73 |
| 3.3.1. Сенсорные свойства химически восстановленного фторида графита. | 73 |
| 3.3.2. Сенсорные свойства плёнок частично восстановленного химически-модифицированного графена | 80 |
| 3.3.3. РФЭС <i>In situ</i> исследование процессов адсорбции на модифицированном графене | 89 |
| 3.3.4. Влияние температуры подложки на сенсорный отклик плёнок оксифторида графена | 92 |
| Заключение к 3 главе..... | 95 |
| Заключение | 98 |
| Выводы | 99 |
| Список литературы..... | 100 |

Список сокращений, принятых в рукописи

- АСМ** – атомно-силовая микроскопия
- ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия
- КРС**-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния света
- РФЭС** – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- NEXAFS**-спектроскопия – спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения
- БЭТ** – метод Брунауэра-Эммета-Тейлора
- ТГА** – термогравиметрический анализ
- УЗ** – ультразвуковая обработка
- CVD** – химическое осаждение из газовой фазы
- DFT** – теория градиента плотности
- ПАВ** – поверхностно-активное вещество
- ИСФГ** – интеркалированные соединения фторида графита
- ХМГ** – химически модифицированный графен
- FG** – фторированный графит
- FLG** – малослойный графен
- f-FLG** – плоский малослойный графен
- GO** – оксид графита
- OFG** – оксифторид графита
- rFG** – восстановленный фторид графена
- rGO** – восстановленный оксид графена
- rOFG** – восстановленный оксифторид графена
- w-GO** – складчатый оксид графена
- w-FLG** – складчатый малослойный графен

Введение

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 нано-структурированные 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 HO-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 предложены 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 функциональных групп и тип функциональных групп влияют на величину переноса заряда и скорости адсорбции/десорбции молекул на поверхности графена и сделаны квантово-химические 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 котором 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 Институт 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».

Глава 1. Литературный обзор

Уникальные электрические свойства графена, подтвержденные многочисленными исследованиями, являются крайне интересными как в фундаментальном, так и прикладном плане [1]. Сразу после публикации первой работы, показывающей изменение электронного состояния графена под действием электрического поля [2], последовало большое количество публикаций, посвященных исследованию электронной структуры, физико-химических свойств, что вызвало все более возрастающий интерес к графену ученых, работающих в области физики, химии и материаловедения. Высокая механическая прочность, высокая тепло- и электропроводимость в сочетании с возможностью химической модификации делают графен многообещающим материалом для использования его в широком спектре приложений [3]. Первоочередным применением графена является применение в качестве наполнителя композитных материалов, что позволяет получать проводящие композитные материалы с улучшенными механическими свойствами [4]. Было показано, что графеновые материалы, представляющие собой расщепленные частицы микронного размера, могут быть произведены в промышленных масштабах. Кроме того, для получения композитного материала их содержание может составлять до 20 объемных процентов в зависимости от области применения. Другое приложение связано с использованием графеновых материалов в литий-ионных батареях и суперконденсаторах [5]. Необычайно большая удельная поверхность и высокая проводимость приводят к большой ёмкости и эффективности этих устройств. Высокая проводимость и необычайный полевой эффект графена открывает потенциальное окно в области электроники [6, 7]. Значительные изменения проводимости графена при слабом изменении зарядового состояния позволяют рассматривать его в качестве чувствительного материала в твердотельных газовых сенсорах [8].

1.1. Структура и свойства графена

Графен представляет одноатомный слой углерода, расположенного в узлах гексагональной кристаллической решетки. Графен является структурной единицей других аллотропных модификаций углерода: фуллеренов, углеродных нанотрубок и графита. Графит, трехмерная аллотропная модификация углерода, представляет собой стопку слоёв графена, которые связаны большим количеством слабых ван-дер-

Ван-дер-Ваальсовых связей. Структура углеродных нанотрубок может быть получена при сворачивании листка графена в определенном направлении, в зависимости от количества слоёв они могут быть одностенными, двустенными и многостенными, но во всех случаях рассматриваются как одномерный объект. Фуллерен представляет собой молекулы, в которых атомы углерода расположены сферически, с физической точки зрения может быть рассмотрен как 0-мерный объект с дискретными уровнями энергии, для получения структуры фуллерена необходимо конечный фрагмент графена дополнить пентагонами.

Графен возможно визуализировать с помощью микроскопических методов. Благодаря контрасту с диоксидом кремния графен возможно наблюдать в оптический микроскоп на кремниевой подложке с толщиной диоксида кремния примерно 300 нм. Монокристалл графена возможно визуализировать с помощью атомно-силовой микроскопии. Разница высот, равная $\sim 4\text{Å}$, что примерно равно межслоевому расстоянию в графите ($3,4\text{Å}$), доказывает наличие монослоя. Электронная микроскопия также используется для нахождения кристаллических областей графена. Большинство сторон кристалла являются кресло-подобными (armchair) или зигзагообразными (zigzag), что показано на рисунке красным и синим цветом соответственно.

Электронные свойства графена определяются его структурными особенностями, которые выражаются в том, что каждый атом находится в sp^2 -гибризованном состоянии. Тригональная плоская структура с образованием σ - и π -связей между атомами углерода, которые расположены на расстоянии $1,42\text{Å}$, σ -связи обеспечивают высокую прочность кристаллической структуры всех вышеперечисленных аллотропных модификаций. Эти связи имеют заполненную оболочку и формируют валентную зону графена [11, 12, 13]. Зонная структура графена описывает его как полуметалл с необычным линейным распределением дисперсионных кривых вблизи уровня Ферми. В таком представлении проводимость графена описывается Дираковскими электронами и сам графен определяется как полупроводник с нулевой запрещённой зоной [2, 14].

Структура графена может быть представлена как треугольная решетка с элементарной ячейкой равной двум атомам углерода и определяется вектором решетки:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}),$$

где $a \approx 1,42\text{Å}$ – длина C-C связи.

Зонная структура графена описывается уравнением:

$$E_{\pm}(q) \approx \pm v_F |q| + O\left[\left(\frac{q}{K}\right)^2\right],$$

где q момент, измеренный относительно точки Дирака и подвижность Ферми, рассчитанная как $v_F = \frac{3ta}{2}$ и равная 10^6 м·с⁻¹ [15]. Энергии t' и t соответствуют энергиям перехода электрона между ближайшими атомами в одной и разных подрешетках.

Электронная структура графена выражается в амбиполярном полевом эффекте так, что основные носители заряда могут непрерывно сменяться между электронами и дырками. При нормальных условиях концентрация носителей заряда достигает 10^{13} см⁻¹ и подвижность носителей 15000 см²·В⁻¹·с⁻¹ [2]. Наблюдаемая подвижность носителей зависит от концентрации дефектов в структуре, наличии загрязнений, слабо зависит от температуры и достигает максимума $2 \cdot 10^6$ см²·В⁻¹·с⁻¹ для подвешенного графена [16]. Даже при высоких уровнях допирования ($n > 10^{12}$ см⁻²) подвижность носителей остается высокой, как в случае электрически, так и химически допированных устройств [17], что говорит о баллистическом транспорте в микрометровой шкале (до $\sim 0,3$ мкм при 300 К). Для образцов графена высокого качества наблюдается квантовый эффект Холла уже при комнатной температуре [18].

1.2. Синтез графена

Существует большое количество методов получения графена, такие как механическая эксфолиация графита [2], эпитаксиальный рост на Si- [19] и C-гранях [20] монокристаллического карбида кремния (SiC), химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [21], эксфолиация в жидкой фазе [22], восстановление оксида [23] и фторида [24, 25] графита. Для получения высококачественных образцов графена используют метод механической эксфолиации. Выход монослоёв графена в таком случае невелик, однако, такая методика позволяет получить высококачественные образцы с максимальными значениями проводимости, которые могут быть использованы для фундаментального исследования свойств графена [1, 2, 9, 10]. Эпитаксиальный рост на SiC позволяет получать образцы графена высокого качества большей площади, подходящие для использования в качестве высокочастотных резисторов. Среди масштабируемых методов получения лидирующее положение занимает CVD синтез. Исследования механизмов и оптимизация параметров синтеза позволили получить плёнки размером несколько десятков сантиметров с небольшими отклонениями

в количестве слоёв и относительно высокими значениями проводимости, что открывает перспективы в оптоэлектронике и фотонике, например, в качестве прозрачных электродов для сенсорных экранов.

Еще более дешёвый метод производства графеновых материалов заключается в расщеплении природного и химически модифицированного графита в жидкой фазе. Данный метод широко используется при получении графена для использования в качестве наполнителя в композитных материалах, аэрогелях, проводящих покрытиях для широкого круга применений включающих хранение энергии, использование в качестве носителей катализаторов и многие другие. Данная методика позволяет достичь достаточного высокого выхода малослойных и однослойных продуктов, с характерным латеральным размером от 300-400 нм до нескольких микрометров в зависимости от выбранных слоистого предшественника и условий. Экспериментальные работы показывают, что оптимальное поверхностное натяжение растворителя для графита составляет $\sim 40-50$ мДж/м², что подтверждает Ван-дер-Ваальсовый характер взаимодействия слоёв графита. Для диспергирования материалов обычно используют ультразвуковую обработку, измельчение в промышленных блендерах, электрохимическое расщепление. Подбору параметров диспергирования графита посвящено большое количество работ. Lotya и соавторы предложили методику получения графена в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) и количественно оценили выход монослойного графена, который достигает 20% [26]. Также малослойный графен может быть получен ультразвуковой обработкой дисперсий в органических растворителях. Bourlinos и соавторы показали возможность расщепления графита в широком круге органических соединений, включая перфторированные ароматические соединения, пиридин, хлорацетат и многие другие [27]. Для отделения крупной фракции нерасщепленных частиц обычно используют ультрацентрифугирование или градиентное центрифугирование. Наиболее стабильные дисперсии с существенным выходом малослойных и монослойных графенов были получены при использовании *n*-метилпирролидона, диметилформамида и диметилсульфоксида. Однако, в этом случае следует учесть, что высококипящие растворители довольно сложно удалить из плёнки, а их присутствие негативно сказывается на проводимости получаемых материалов. O'Neill и соавторы предложили получение дисперсий графена в изопропаноле и хлороформе [28]. В результате получают стабильные в течении нескольких дней дисперсии с концентрацией малослойных

частиц $\sim 0,5$ мг/мл. Другим подходом к диспергированию графеновых материалов является получение ковалентно модифицированных графитов и интеркалированных соединений графита. Оба этих способа приводят к существенному увеличению межслоевого расстояния и уменьшению силы взаимодействия между слоями. Это обеспечивает возможность использования более широкого круга растворителей для успешного диспергирования и повышает выход малослойных продуктов [25]. Большинство статей посвящено получению и последующему расщеплению оксида графита (GO), благодаря простоте получения GO и возможности использования воды в качестве растворителя [29].

Для получения плёнок из графеновых дисперсии чаще всего применяется один из нижеперечисленных методов: нанесение капель (drop-casting) [30], нанесение при погружении (dip-coating) [31], напыление (spraying) [32], спин-процесс (spin-coating) [33], получение самоорганизующихся плёнок Ленгмюр-Блоджетт [34], вакуумное фильтрование [35]. В зависимости от метода приготовления получаемые плёнки имеют различную морфологию поверхности, толщину и однородность. Методы нанесения при погружении и нанесение капель чаще всего приводят к неоднородному осаждению частиц, связанному с агломерацией частиц в процессе испарения растворителя, и не позволяют контролировать толщину плёнок. Напыление позволяет получить однородные плёнки неограниченного размера, толщину которых можно контролировать объемом дисперсии, но их поверхность обычно сильно изрезана. Для спин-процесса используют стабильные дисперсии с концентрацией 0,5-3 мг/мл, необходимые для получения равномерных плёнок [33]. Данная методика позволяет сформировать равномерные плёнки с минимальным количеством складок особенно в случае быстрого испарения растворителя, что предотвращает агломерацию и увеличивает адгезию частиц с подложкой. Толщину плёнок можно контролировать, изменяя концентрацию и объем дисперсии, а площадь плёнок, получаемых данным методом может достигать $\sim 0,28$ м² [36]. Также, для получения свободных плёнок или тонких плёнок на подложке, используют метод вакуумной фильтрации дисперсий с концентрацией от 0,05 мг/мл на мембранах с диаметром пор от 0,1 до 0,8 мкм. Материал мембраны выбирается в зависимости от используемого растворителя, чаще всего используются эфиры целлюлозы, полипропилен, тефлон, пористый алюминий и др. При фильтрации дисперсии происходит образование плёнки на поверхности

Основные характеристики графеновых материалов и их потенциальное применение в зависимости от способа получения

| Метод | Размер кристаллита (мкм) | Размер образца (мм) | Подвижность носителей заряда ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) | Применение |
|---|--------------------------|--|--|--|
| Механическое отщепление | < 50 | < 1 | 10^5 , 10^6 (при низкой температуре) | Исследования |
| Расщепление в жидкой фазе графита или химически модифицированного графита | ~ 0,5-10 | Бесконечная плёнка с пересекающимися частицами | 1 | Покрытия, чернила, композиты, прозрачные проводящие слои, хранение энергии, сенсоры, биоприложения |
| CVD-синтез | < 1000 | ~1000 | 10000 | Фотоника, наноэлектроника, прозрачные проводящие слои, сенсоры, биоприложения |
| Эпитаксиальный рост на SiC | 50 | 100 | 10000 | Высокочастотные транзисторы и другие электронные устройства |

мембраны, при этом процесс в большей степени является саморегулируемым. Частицы графена накапливаются на каком-либо участке мембраны, затрудняя прохождение жидкости, что позволяет частицам осаждаться на других регионах и обеспечивает равномерное формирование плёнки. Толщина плёнки зависит от концентрации и объема дисперсии, взятой для фильтрования. Метод Ленгмюр-Блоджетт позволяет формировать высококачественные монослойные и малослойные плотноупакованные графеновые плёнки. Для этого на поверхность воды осторожно наносят некоторое количество дисперсии графенового материала в легколетучем растворителе. После его испарения графеновые листы образуют на поверхности воды плёнку, которая далее может быть перемещена на подложку.

В зависимости от потенциальных применений, используются те или иные подходы к получению графена и его производных (см. табл. 1), получаемые материалы имеют различные электрофизические свойства.

1.3. Синтез и свойства химически модифицированного графена

Химическая модификация графена осуществляется путем присоединения функциональных групп к sp^2 -гибридизованным атомам углерода, что приводит к нарушению сопряженной π -системы графена. Для химической модификации используют окисление, галогенирование, гидрирование, а также присоединение органических радикалов. Концентрацию введенных групп можно контролировать путем изменения условий синтеза, что позволяет варьировать свойства в широком диапазоне. В исходном графене отсутствует запрещенная зона, иными словами его валентная зона и зона проводимости соприкасаются, делая его полуметаллом. Отсутствие запрещенной зоны ограничивает применение графена в электронных устройствах. Зонная структура графена может быть модифицирована для того, чтобы открыть запрещенную зону посредством ковалентной модификации [37]. Кроме того, присоединение функциональных групп к поверхности, создает адсорбционные центры, обеспечивающие более специфичные взаимодействия графена с молекулами в газовой или жидкой фазе. Наличие функциональных групп расширяет число растворителей для диспергирования графена и увеличивает сродство с полимерными матрицами при приготовлении композитных материалов.

1.3.1. Модификация графена органическими функциональными группами

Ковалентное присоединение органических групп к графену осуществляется главным образом двумя способами: реакцией с органическими радикалами и взаимодействием с диенофилами, такими как арины [38], нитрены, и азометилинилиды [39, 40]. При этом происходит взаимодействие диенофила с двумя двойными связями графена. В случае взаимодействия с органическими радикалами, свободные радикалы, получаемые, как правило, при воздействии ультрафиолетового излучения на соли диазония, присоединяются по двойным связям графена. Sinitskii и соавторы использовали соли диазония в качестве источника свободных радикалов для присоединения нитрофенила к базальной плоскости графена [41]. В процессе реакции происходит трансформация sp^2 -гибридизованных атомов углерода в sp^3 , что вызывает уменьшение проводимости материала. РФЭ-спектроскопия свидетельствует о присоединении нитробензольных групп к графену, $N 1s$ -спектр содержит два компонента, которые соответствуют $-NO_2$ группе нитробензола (~ 406 эВ)

и восстановленного азота (~ 400 эВ). Изменения проводимости графена в процессе функционализации обеспечивает контроль концентрации присоединенных групп на поверхности графена, что позволяет получать полупроводниковые материалы с контролируемой шириной запрещенной зоны посредством изменения условий реакции (времени синтеза, концентрации реагентов, интенсивности облучения и др.).

1.3.2. Оксид графена и модифицированный оксид графена

Оксид графена (GO) является одним из самых важных производных графена, благодаря простоте получения и возможности масштабирования производства. Для получения GO чаще всего используют методы Хаммера [42], Броуди [43], Штаудмайера [44], электрохимическое окисление [45], а также вариацию вышеперечисленных методов. Метод Хаммера заключается в окислении графита перманганатом калия (KMnO_4) в среде серной кислоты (H_2SO_4). В методах Броуди и Штаудмайера в качестве окислителей используются смесь перхлората калия (KClO_4) и азотной кислоты (HNO_3). В результате окисления графита происходит присоединение кислородсодержащих групп, что приводит к наличию хаотично расположенных ароматических регионов (sp^2 -гибридизованные углеродные атомы) и окисленных алифатических регионов (sp^3 -углеродные атомы), при этом слоистая структура графита не нарушается, а происходит существенное увеличение межплоскостного расстояния ($6\text{-}12\text{\AA}$, в зависимости от влажности) из-за наличия интеркалированных молекул воды. Кислород в оксиде графита находится главным образом в виде гидроксильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных групп [46]. Гидроксильные и эпоксидные группы обычно присоединены медиально, а карбоксильные и карбонильные группы, главным образом, находятся латерально. По той причине, что оксид графита сохраняет слоистую структуру, он может быть расщеплен на малослойные и однослойные продукты. В работе Paredes и соавторов рассмотрено диспергирование GO в воде, полярных и неполярных органических растворителях [47]. Было показано, что наличие функциональных групп способствует уменьшению силы взаимодействия между слоями и увеличению гидрофильности, что способствует образованию стабильных дисперсий в полярных растворителях. Стабильность получаемых суспензий сильно различается в зависимости от выбранного растворителя. Наилучшие результаты показывают вода, этиленгликоль, диметилформамид, N-метилпирролидон и тетрагидрофуран.

Оксид графена, как и оксид графита является электрически непроводящим материалом из-за наличия большого количества sp^3 -дефектов. Удаление функциональных групп оксида графита приводит к восстановлению проводящей π -системы и увеличению проводимости материала [30]. Существует большое количество способов восстановления оксида графена и в зависимости от способа восстановления функциональный состав восстановленного оксида графена может изменяться, что позволяет варьировать его оптоэлектронные свойства. Восстановления GO можно достичь, используя различные подходы: химическое восстановление [48-51] (гидразин, боргидрид натрия, гидрид натрия, органические восстановители), отжиг в инертной атмосфере [52] или в присутствии водорода [53], лазерное восстановление [54], солвотермальное восстановление [55] и др. Отношение C/O в получаемых материалах находится в интервале от 3 [56] до 24 [57]. Однако, при восстановлении GO структура получаемого материала будет отличаться от структуры графена из-за присутствия структурных дефектов и/или функциональных групп, являющихся побочными продуктами реакции восстановления [58]. Химическое восстановление позволяет получить как частично восстановленные продукты, так и достичь почти полного восстановления в зависимости от времени воздействия и природы восстанавливающего агента. Восстановление водным раствором гидразина приводит к получению графена с объемной проводимостью 2400 ± 200 См/м, что сравнимо с графитом (2500 ± 20 См/м) [48]. Более эффективным восстанавливающим агентом является боргидрид натрия (NaBH_4), который приводит к существенно более низким значениям сопротивления плёнок — 59 к Ω/\square (в сравнении с 780 к Ω/\square при восстановлении гидразином). При использовании более мягких восстанавливающих агентов возможно добиться удаления определенных функциональных групп, что позволяет получать частично восстановленный оксид графена (**rGO**). Получаемые материалы являются реагентами в реакциях замещения кислородсодержащих групп, в то же время удаление части функциональных групп препятствует протеканию побочных реакций. В целом, использование химической обработки позволяет получать материалы с контролируемой степенью восстановления, но приводит к внедрению/присоединению гетероатомов, что влияет на проводимость получаемых материалов [58]. Другим способом получения графена из оксида графита является термическая обработка. Термолиз GO при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ приводит к одновременному расщеплению и восстановлению, в результате чего получается

материал с высокой удельной поверхностью (600-900 м²/г) и большим количеством дефектов. Появление структурных дефектов в конечном материале связано с выделением диоксида углерода в процессе термического воздействия [59], которое вызывает потерю 30% массы оксида графита, приводя к появлению топологических дефектов и вакансий в графеновом слое [60]. Несмотря на то, что эти дефекты влияют на электрические свойства получаемого материала, проводимость объемного материала составляет 1000-2300 См/м, что свидетельствует о восстановлении электронной структуры графена. Альтернативным методом восстановления ГО является электрохимическое восстановление, реакция начинается при - 0,60 В и достигает максимума при - 0,87 В, при этом быстрое восстановление наблюдается после 300 секунд, после чего наступает более медленная стадия восстановления, которая останавливается после 5000 секунд. Элементный анализ показывает отношение С:О продукта восстановления равным 23,9:1 [57]. Среди преимуществ данного метода восстановления стоит выделить возможность в широком диапазоне изменять функциональный состав, а также отсутствие необходимости использовать опасные реагенты.

Наличие функциональных групп в оксиде графена открывает возможность проводить реакции замещения и присоединения по кислородсодержащим группам, что позволяет расширить потенциальную область применения таких материалов. Так как оксид графена является полифункциональным материалом, то проведение реакций и характеристика таких материалов является сложной задачей. Функциональные группы ГО имеют разную реакционную способность и возможно подобрать реакции, которые могут селективно взаимодействовать с определенными группами, либо использовать защитные группы для исключения возможности получения побочных продуктов модификации сразу нескольких функциональных групп. Оксид графена имеет реакционно способные функциональные группы, такие как карбоксильные группы, которые расположены на краях, а также эпоксидные и гидроксильные группы, находящиеся на базальной плоскости. Функционализация карбоксильных групп возможна при использовании нуклеофильных агентов, таких как амины или спирты, в результате чего получают амиды или эфиры соответственно. К примеру, присоединение амидов с длинными алифатическими цепочками приводит к улучшению диспергируемости в органических растворителях [61], а присоединение производных изоцианатов с различными алифатическими и ароматическими

цепочками приводит к существенно лучшему взаимодействию химически модифицированного графена (ХМГ) с полярными апротонными растворителями. Эпоксидные группы могут быть модифицированы посредством реакций с раскрытием цикла, которые заключаются в нуклеофильной атаке α -атома углерода молекулой амина. Для исключения побочной реакции необходимо предварительно защитить или удалить карбоксильные группы GO. Такие реакции позволяют получать высокополярные материалы, в реакциях с ионными жидкостями, содержащими аминогруппы. Yang и соавторы использовали GO, включенный в полимерную матрицу 3-аминопропилтриэтоксисилана, что открывает большие перспективы в получении материалов с уникальными механическими свойствами за счет сшивания графеновых листов полимерными цепочками [62]. В заключение стоит сказать, что оксид графена является прекрасной платформой для получения как графена, так и химически модифицированного графена. Взаимодействие с небольшими органическими молекулами и полимерами раскрывает большой потенциал в получении композитных материалов, сенсоров и платформ для адсорбции определенного рода молекул и ионов.

1.3.3. Фторид графена

Присоединение галогенов по двойным связям углерода позволяет получить галогениды графена. Теоретические работы показывают, что наибольшей стабильностью обладают фторированные производные графена, в то время как присоединение хлора, брома и йода возможно только при наличии вакансий и к краевым атомам углерода. Фторированный графен (C_2F_x , $x=0-2,24$) является стабильным материалом с большой шириной запрещенной зоны, в котором определенная часть атомов углерода соединена со фтором. Он рассматривается как двумерный базовый структурный элемент фторированного графита (FG), который впервые был синтезирован и описан Ruff и соавторами в 1934 году [64]. Впоследствии фторированный графит привлек большое внимание в качестве материала для самоочистки, твердотельных смазок, гидрофильных покрытий и электродов в электрохимических ячейках, благодаря высокой поверхностной энергии, хорошей химической и термической стабильности, высокой электродвижущей силы в литий-фторграфитовых батареях. В настоящее время становится все более исследуемым графеновым материалом благодаря уникальным свойствам, таким как колоссальная негативная магнитопроводимость (40% при 9 Т), широкая оптическая запрещенная

зона (3,8 эВ) и высокое сопротивление при комнатной температуре (>10 ГОм) для высокофторированных продуктов [64].

Синтез фторированного графена заключается во фторировании графита или графена с использованием различных фторирующих агентов. При этом относительное содержание C/F в продукте реакции зависит от вида фторирующего агента, давления, температуры, времени синтеза и вида исходного материала. Синтез чаще всего представляет собой прямое газофазное фторирование, фторирование во фторсодержащей плазме, гидротермальное фторирование, фотохимическое фторирование и др. Обычно в качестве фторирующего агента используют фтор, фтороводород, фторгалогидные соединения (ClF_3 , ClF_5 , BrF_3 , BrF_5), и другие соединения фтора. Более подробно условия основных методов синтеза фторированного графена приведены в табл. 2. Все методы синтеза можно разделить на две категории: прямое фторирование графена и фторирование графита или оксида графита с последующим расщеплением в жидкой фазе. В качестве растворителей для расщепления многослойных материалов используют сульфолан [24], ионные жидкости [77], растворы поверхностно-активных веществ [78], N-метил-2-пирролидон [79], хлороформ [80], низшие спирты [81] и другие [79, 80]. По сравнению с графитом, фторид графита имеет большее межслоевое расстояние, поэтому энергия, необходимая для преодоления Ван-дер-Ваальсовых сил между слоями много меньше, что приводит к большему выходу однослойных и малослойных фторированных графенов.

Описанные методы позволяют получать фторид графена с различным соотношением фтора к углероду. Отношение C/F, структура, распределение атомов во многом влияют на химические (электрохимические), электрические, электронные, оптические, магнитные свойства получаемых фторированных графенов, а также их термическую стабильность и гидрофобность. Поэтому глубокое понимание образованных связей между углеродом и фтором необходимо для контроля свойств получаемых соединений. Наличие и состояние фтора и углерода во фториде графена исследуют методами рентгеновской фотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии. Характер связей и положение линий в спектрах РФЭС все ещё обсуждаются. Ряд теоретических и экспериментальных исследований предсказывают наличие нескольких состояний фтора и формирование трёх типов связей C–F: ковалентная [82], полуионная [68] и ионная [83], которые связывают с наличием компонент в $\text{C } 1s$ РФЭС-

Методики фторирования графита, графена и графеновых материалов

| Метод синтеза | Исходный материал | Фторирующий агент | Условия | Отношение F/C | |
|---|-----------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|------|
| Получение интеркалированных соединений <ul style="list-style-type: none"> • в газовой фазе • в жидкой фазе | Графит | BrF_3 | 25 °С, 5-30 дней | 0-0,50 | [65] |
| | ВОПГ | BrF_3 | 25 °С, 30 дней | 0-0,50 | [66] |
| | Графит | ClF_3 | 22 °С, 5 часов | 0-0,50 | [67] |
| | ВОПГ | HF | 200 °С, 5-34 дней | 0-0,50 | [68] |
| | Графеновая суспензия | HF | 7-80 дней | 0,09-0,38 | [69] |
| Прямое газофазное фторирование | Графеновая плёнка | XeF_2 | 70 °С, 2 часа – 14 дней | 0-1,00 | [64] |
| | Графен | XeF_2 | 350°С, 1–5 дней | 0-1,00 | [70] |
| | Оксид графена | F_2 | 25–180°С | 0-1,00 | [71] |
| Плазменное фторирование | CVD графен | SF_6 | 5 Вт, 10-90 сек | 0,05-0,25 | [72] |
| | Эпитаксиальный графен | CF_4 | 200°С, 30 сек | 0,04-0,18 | [73] |
| | Графен | Ar/F_2 | 25°С 0,5–30 мин | 0,17 | [74] |
| Сольвотермальное фторирование | ОГ дисперсия | 40 % масс. HF | 150-180°С, 10-30 ч. | 0,11-0,48 | [75] |
| | ОГ | трехфтористый борэфират | 60°С, 24 ч. | 0,39 | [76] |

спектре при 285-286, 287-289 и 291 эВ соответственно [84]. Другие исследования структуры фторидов графена и графита указывают на формирование ковалентных связей между углеродом и фтором [85, 66]. РФЭС и NEXAFS, подкреплённые квантово-химическими расчетами показывают, что при фторировании происходит образование цепочек и кластеров фторсодержащих групп, чередующихся с sp^2 , что связывают с наличием линий при 287-289 и 285-286 эВ. Присутствие линии при 291 эВ линии наблюдается в высокофторированных образцах и связывается с образованием CF_2 групп краевых атомов углерода [66].

1.3.4. Гидрид графена (графан)

Идея модифицировать графен атомами водорода была представлена в теоретической работе Sofo и соавторов [86], который предсказал полностью гидрированный графен. Ковалентное присоединение водорода приводит к сохранению симметрии графена, но изменению электронных свойств и локальной структуры. Подвижность носителей заряда в графане много ниже чем в графене, и он является изолятором [87]. Локально плоская структура графена становится изогнутой в графане, из-за того, что угол связи C–C–C уменьшается от 120° (в графене) до $109,5^\circ$ и длина связи C–C увеличивается от 1,42 до 1,52-1,54 Å [88]. В экспериментальной работе по гидрированию графена, было показано изменение спектра КРС, помимо двух пиков в графене на 1580 см^{-1} (G) и 2680 см^{-1} (2D) появляются две дополнительных линии на 1620 см^{-1} (D') и на 1320 см^{-1} (D). При гидрировании также изменяется зонная структура: зона проводимости, сформированная сопряжённой π -системой, пропадает в графане, вследствие чего открывается запрещённая зона [89]. Теоретические расчеты предсказывают значения от 3,5 эВ [86] до 5,7 эВ [90] в зависимости от метода расчёта.

1.4. Сенсорные свойства графена и его производных

Газовые сенсоры играют важную роль в большинстве технологических и бытовых процессов нашей жизни. Основные сферы применения газовых сенсоров включают в себя детектирование низких концентраций токсичных, взрыво- и пожароопасных газов в окружающей среде, жилых зданиях, на рабочих местах. Среди большинства типов газовых сенсоров, резистивные газовые сенсоры являются наиболее перспективными благодаря простоте изготовления, миниатюризации, низкой стоимости и лёгкости использования и обслуживания [91]. Типичная схема

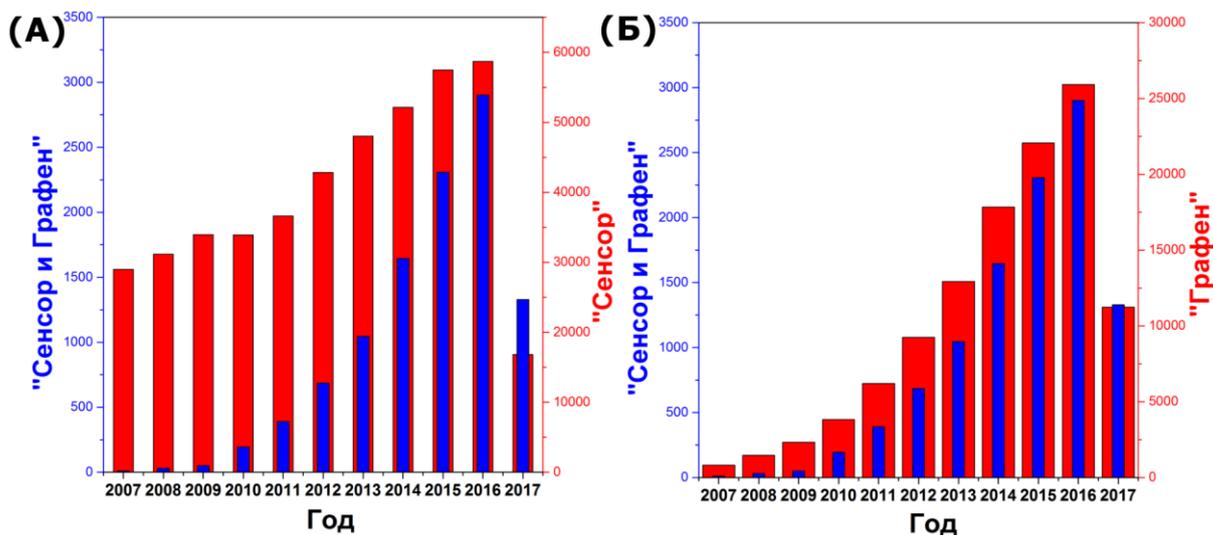


Рис. 1. Количество публикаций по ключевым словам «Graphene and Sensor» и «Sensor» (А) и «Graphene and Sensor» и «Graphene» (Б) на основании базы данных Scopus.

резистивного газового сенсора представляет собой активный сенсорный слой, проводимость которого изменяется под действием окружающей среды. Реакционная способность сенсорного слоя определяется природой используемого материала. Наноструктурированные материалы имеют большой потенциал в области изготовления сенсорных слоёв, благодаря малому размеру кристаллитов и изменению физико-химических свойств с размером. Такие материалы обладают большим отношением поверхностных атомов к объёмным и таким образом, большим количеством адсорбционных мест и их высокой активностью [92]. В настоящее время используются широкий круг наноматериалов: металлы и неметаллы, оксиды металлов, органические полупроводники и углеродные наноматериалы.

В настоящее время главной целью в исследовании сенсорных свойств материалов является разработка высокочувствительных и стабильных газовых сенсоров, которые могут функционировать при нормальных условиях окружающей среды и температурах близких к комнатной. Традиционные коммерческие газовые сенсоры основаны на полупроводниковых оксидах металлов, которые, как правило, работают при температурах 150-400°C. Высокие рабочие температуры приводят к ухудшению стабильности сенсора и времени эксплуатации материала вследствие термически индуцированного роста зерен оксидов металлов и разрушению материала при взаимодействии с аналитом [93]. Кроме того, высокая рабочая температура приводит к высоким энергозатратам, ограничивающим применение в области беспроводных устройств, миниатюризации и интеграции. Отсутствие нагревательных элементов также упрощает производство и уменьшает стоимость газовых сенсоров.

Углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубы [94], графен и его производные [95], углеродные нановолокна [96] являются перспективными в области исследования сенсорных свойств. Среди них, графен и родственные структуры привлекают возрастающее внимание благодаря своим уникальным свойствам [1]. Каждый атом графена может быть подвержен действию окружающей среды, делая его проводимость очень чувствительной к локальным электрическим и химическим изменениям [2]. В дополнение из-за низкой плотности дефектов и полуметаллической проводимости, графен имеет низкий уровень $1/f$ и тепловых шумов. Высокая подвижность и концентрация носителей заряда и низкий внутренний шум приводят к высокому отношению сигнала к шуму, что существенно снижает предел детектирования.

Интерес к исследованию сенсорных свойств графена в последнее время неуклонно растёт. Количество публикаций в базе данных Scopus по ключевым словам «Graphene and Sensor» составляют примерно 10% от количества публикаций по ключевым словам «Sensor» (Рис. 1), что отражает лидирующее положение графена в качестве сенсорного материала на текущий момент. Кроме того, все еще сохраняется актуальность исследований для улучшения таких характеристик как повторяемость, регенерация, стабильность, масштабируемость и особенно селективность. Эти характеристики могут быть улучшены посредством модификации графеновой поверхности, которая позволяет в широком диапазоне изменять свойства материала. В зависимости от типа функциональных групп возможно регулировать количество и энергию адсорбционных мест, меняя чувствительность такого сенсора и даже селективность. Теоретические исследования адсорбции молекул на поверхности графена позволяют прогнозировать силу взаимодействия и перенос заряда при адсорбции газов на различных материалах, что помогает оценить перспективность новых материалов без проведения дорогостоящих экспериментальных работ. Кроме того, теоретические исследования могут помочь в понимании существующих экспериментальных результатов и детально исследовать механизм взаимодействия между поверхностью графена и адсорбированной молекулой. При квантово-химических расчетах рассматриваются различные положения, ориентации адсорбированных молекул и выбираются наиболее стабильные конфигурации. На основании наиболее оптимальных положений рассчитываются энергии адсорбции, плотности состояний, величины и направление переноса заряда в рассматриваемых

системах. Полученные результаты позволяют судить о силе связывания и величине электрического отклика сенсорных материалов при адсорбции молекул.

1.4.1. Теоретические расчеты адсорбции

Теоретические исследования взаимодействия графена с молекулами в газовой фазе впервые были проведены Wehling и соавторами [97], они показали, что плотность состояний графена подходит для химического детектирования и объяснили экспериментальные результаты Shedin и соавторов [17], касающиеся детектирования индивидуальной молекулы NO_2 . Позже Leenaerts и соавторы [98] изучили взаимодействие между графеновой плоскостью и различными молекулами, такими как H_2O , NH_3 , CO , NO и NO_2 , используя теорию градиента плотности (**DFT**). Эти результаты показали, что происходит физическая сорбция молекулы на поверхности графена и происходит перенос заряда внутри системы графен–адсорбированная молекула. Знак переноса заряда определяется природой абсорбированной молекулы, и результаты моделирования показывают, что NO_2 и H_2O выступают в роли акцепторов электронной плотности, в то время как CO и NH_3 являются донорами электронной плотности, что согласуется с экспериментальными результатами. Также было показано, что адсорбция на краевых атомах углерода более эффективна из-за наличия активных оборванных связей [99, 100]. На основании этих работ был сделан вывод, что бездефектный графен слабо взаимодействует с газами из-за отсутствия оборванных связей и инертности, которая обеспечивается сопряжённой π -системой.

Такие выводы привели к исследованию влияния дефектов на сенсорные свойства графеновых материалов. Наличие структурных дефектов, гетероатомов и функциональных групп влияет не только на электрические свойства материалов, но и изменяет силу взаимодействия и перенос электронной плотности. В работе Zhang и соавторов [101] было показано, что наличие структурных дефектов в графитовой сетке приводит к изменению энергии взаимодействия графена с молекулой. Они приводят к увеличению силы взаимодействия с CO , NO и NO_2 , напротив адсорбция NH_3 значительно ослабляется. Введение гетероатомов также приводит к появлению специфичных адсорбционных центров, энергии взаимодействия и перенос заряда в такой системе зависит от природы введенного элемента. Расчеты показали, что допирование азотом и бором приводят к увеличению энергии связывания и значение переноса заряда с молекулой NO_2 . Показано, что в случае серы происходит

хемосорбция таких молекул, как NO и NO₂, которую связывают с сильной гибридизацией молекулярных орбиталей адсорбированных молекул и серы, что должно привести к большему переносу заряда и изменению сопротивления [102].

Влияние функциональных групп на сенсорные свойства rGO по отношению к NO₂ [103, 104] и NH₃ [105, 106] было также исследовано методом DFT. В работе [104] исследовали отклик сенсора на основе восстановленного оксида графена и было показано, что отклик и регенерация сенсора в исходное состояние сильно зависят от типа и содержания кислородсодержащих групп, таких как C-O. Расчёты показали, что решающее значение оказывает наличие гидроксильных групп на базальной плоскости графена при адсорбции NO₂. С одной стороны увеличение отклика связывают с полупроводниковой проводимостью GO, обусловленной ковалентно связанными гидроксильными группами, с другой стороны их наличие приводит к увеличению переноса заряда в системе адсорбент-адсорбат и повышению энергии адсорбции. Кроме того, наличие групп приводит к снижению порога энергии, необходимой на разрушение образовавшегося «комплекса» за счет колебания C-O и O-H, что существенно облегчает регенерацию сенсора. Авторы утверждают, что другие функциональные группы также могут оказывать похожее влияние на сенсорные свойства. В случае адсорбции NH₃, кислородсодержащие функциональных групп также являются центрами адсорбции [105, 106]. Mattson и соавторы [107] в своей теоретической работе, подкрепленной ИК-спектроскопическими исследованиями показали, что может происходить химическая адсорбция и диссоциация на гидроксильных и эпоксидных группах, что подтверждают экспериментальные работы, в которых наблюдается необратимая адсорбция аммиака. Функциональные группы GO, а именно эпоксидные и гидроксильные прочно связываются с молекулами аммиака, увеличивая чувствительность, но значительно уменьшая регенерацию. Также показано, что карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы усиливают связывание диоксида азота. Это подтверждает существенную разницу в экспериментальных данных о чувствительности rGO по отношению к NO₂ и NH₃.

Теоретические расчеты адсорбции молекул на поверхности графена позволяют получить информацию для понимания и анализа взаимодействия между различными молекулами и адсорбционными местами на поверхности графена. Полученные данные позволяют судить о силе взаимодействия адсорбата с адсорбционным центром и предсказать изменение в электронной структуре, что в свою очередь позволяет

судить о сенсорных свойствах материала. Многочисленными исследованиями показано, что модификация поверхности графена приводит к появлению специфичных адсорбционных центров, обеспечивающих более сильный перенос заряда и энергию взаимодействия.

1.4.2. Экспериментальные работы

Впервые в работе Shedin и соавторов было показано изменение электрического сигнала при адсорбции молекул на графене и возможность зарегистрировать одиночную молекулу диоксида азота при комнатной температуре [17], что обусловлено изменением электронного состояния графена [108]. Высокую чувствительность графена обеспечивают следующие факторы:

- высокая удельная поверхность (до 2450 м²/г), обеспечивающая большое количество адсорбционных мест;
- двумерная структура, приводящая к эффективному экранированию заряда;
- низкий уровень шумов, обеспечиваемый металлической проводимостью графена;
- чувствительность зарядового состояния при адсорбции молекул.

Механизм сенсорного отклика на основе графена, как и углеродных нанотрубок, основан на переносе заряда между графеном и адсорбированной молекулой. Воздействие аммиака приводит к смещению валентной зоны графена от уровня Ферми, приводящее к уменьшению концентрации дырок и таким образом, уменьшению проводимости. Для диоксида азота напротив, происходит смещение уровня Ферми к валентной зоне, приводящее к увеличению концентрации дырок и следовательно, к увеличению проводимости [109]. Большинство исследований направлено на исследование сенсорного отклика на аммиак и диоксид азота, так как они являются модельными представителями доноров и акцепторов соответственно.

1.4.3. Сенсоры на основе исходного графена

Как было показано Shedin и соавторами [17], сенсор на основе механически отщеплённого графена может зарегистрировать электрический сигнал от адсорбции одиночной молекулы при комнатной температуре. Изменение сопротивления при воздействии NO₂ (H₂O) и NH₃ (CO) имеет противоположный знак, связанный

с разными электронными взаимодействиями между графеном и молекулами. Адсорбция электрон-акцепторной молекулы NO_2 на графен приводит к переносу заряда от графена и увеличению проводимости. В противоположность этому, молекула NH_3 ведет себя как донор электронов и уменьшает концентрацию носителей заряда в графене, таким образом увеличивая сопротивление [109]. Химическое допирование приводит к появлению дополнительных центров рассеяния, несмотря на это, существенного изменения подвижности носителей не происходит. Зависимость полевого эффекта в графене представляет собой V-образные кривые, характерные для графена. При увеличении количества адсорбированного диоксида азота происходит смещение минимума кривой вследствие допирования графена, но V-образная форма при этом сохраняется. При воздействии малых концентраций NO_2 наблюдается ступенчатое изменение сопротивления ρ_{xy} , а при откачке системы происходит десорбция молекул NO_2 и наблюдается противоположное изменение электрического. Полученные данные означают дискретное изменение электронной плотности, вызванное адсорбцией или десорбцией индивидуальной молекулы. Данный подход позволяет получить образцы материала с высокой чувствительностью, но его коммерциализация не возможна из-за малого выхода мало- и монослойных частиц и необходимости использования электронной литографии. В этом случае более приемлемым методом получения графена является CVD синтез, который позволяет получить образцы от нескольких мм^2 , чувствительность данного материала достигает $2\% \cdot \text{ppm}^{-1}$. Для увеличения чувствительности и диапазона определяемых концентраций авторы работы [110] продемонстрировали эффективность макроскопической графеновой пены, представляющей собой трёхмерную структуру, для высоко-чувствительного детектирования NH_3 и NO_2 при комнатной температуре и атмосферном давлении. CVD синтез обеспечивает возможность получить большое количество материала, что удовлетворительно для массового производства. Кроме того, данный материал механически прочный, гибкий, не требует микроманипуляций и литографии для нанесения контактов. Относительный отклик такого сенсора составил 10% и 15% на воздействие 100 ppm NH_3 и NO_2 соответственно. Структура и морфология такого материала обеспечивает чувствительность на уровне нескольких ppm благодаря тому, что стенки пены составляют малослойные листки

графена, обеспечивающие высокую чувствительность транспорта носителей заряда на адсорбцию и десорбцию газов.

Взаимодействие молекул с π -системой графена неспецифичные и слабые, теоретические расчеты также подтверждают слабое связывание молекул с плоскостью графена и небольшие значения переноса заряда. Кроме того, во многих экспериментальных работах показаны низкие значения скоростей сорбции и десорбции при комнатной температуре. Причиной этого может служить инертность сопряжённой sp^2 -системы графена, которая не имеет специфических адсорбционных центров. Теоретические расчёты показали, что энергия адсорбция различных молекул на поверхности графена находится в диапазоне 0,014-0,067 эВ [111]. Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования показали, что оптимизация сенсорных характеристик графеновых материалов может быть достигнута посредством изменения структуры графена, например, образованием краевых или топологических дефектов [99, 112], введением гетероатомов в графитовую сетку [113], ковалентным присоединением функциональных групп [103] и др. Такие подходы приводят к появлению специфических адсорбционных мест и изменению электронной структуры графена, что в свою очередь позволит значительно улучшить сенсорные свойства графена.

1.4.4. Влияние структурных дефектов на сенсорные свойства графена

Поры и топологические дефекты в кристаллической решётке графена значительно улучшают чувствительность сенсора к молекулам NO_2 , благодаря наличию оборванных связей [114, 115]. Как показывают теоретические расчёты, дефектный графен имеет более сильное взаимодействие с молекулами и перенос заряда по сравнению с исходным графеном. В настоящее время разработано большое количество методов синтеза и процедур, связанных с получением дефектного графена, такие как электронная или ионная литография [115, 116], травление оксида графена в кипящих неорганических кислотах [117], травление GO в водяном паре [114], термическая обработка GO или интеркалированных соединений фторида графита [118, 119] и другие. Получаемые материалы имеют различную плотность дефектов, размер пор и удельную поверхность. В работе [115] использована методика ионного травления двуслойного графена ионами Ga^+ . Сопоставление данных КРС-спектроскопии и сенсорных испытаний показывает, что в результате травления

происходит увеличение дефектности материала, которые в свою очередь приводят к существенному увеличению электрического отклика материала в ответ на воздействие NO₂. Также, Нап и соавторы [114] показали сенсорные свойства дефектного графена, полученного путём обработки паром GO. С увеличением времени обработки получаемый материал содержит большее количество пор, что существенно улучшает чувствительность и регенерацию материала. Авторы связывают подобный эффект с образованием пор нанометрового размера, что увеличивает количество краевых атомов, которые более специфичны для адсорбции молекул NO₂.

1.4.5. Влияние функционального состава графена на сенсорные свойства

Графен и оксид графена можно рассматривать как материалы предшественники для получения ковалентно-модифицированных продуктов благодаря своей уникальной структуре. Графен представляет собой sp^2 -сопряжённую структуру, образованную двойными связями. Как было показано в главе 1.1.2, ненасыщенные двойные связи открыты для модификации различными функциональными группами. Оксид графена рассматривается как графен модифицированный набором кислородсодержащих групп, которые в свою очередь могут быть заменены на органические или неорганические функциональные группы. Ковалентная модификация графена позволяет изменять как его электронную структуру, так и адсорбционные свойства, что открывает широкие возможности в области материалов для газовых сенсоров.

Кислород (Оксид графена). Большое количество работ направлено на исследование сенсорных свойств оксида графена. Восстановленный оксид графена проявляет сенсорные свойства к воздействию аммиака [120], диоксида азота [120-124], оксида углерода [125], диоксида углерода [126], водорода [127], паров органических соединений [124, 128-130]. Этот тип структуры следует рассматривать как наиболее эффективный для применения в качестве производства печатных образцов датчиков. Большинство сенсоров на основе графена получают посредством нанесения плёнки оксида графена и ее последующего восстановления, по причинам, описанным ниже:

- большое количество дефектов и химических групп приводят к увеличению адсорбционной емкости;
- химические и электрические свойства восстановленного оксида графена можно регулировать посредством условий и времени восстановления;
- возможность масштабируемости производства;
- дешевизна и простота синтеза.

В работе Prezioso и соавторов была показана возможность использовать исходный оксид графена в качестве резистивного газового сенсора [122]. Для регистрации электрического сигнала использовали гребенчатообразные электроды вследствие низкой проводимости оксида графена. При комнатной температуре наблюдался относительный отклик равный 40% при воздействии 5 ppm NO₂ и слабая десорбция NO₂, которая обусловлена сильным взаимодействием с кислородсодержащими группами. Полная регенерация сенсора достигалась при более чем 10 часах продува сухим воздухом. При повышении температуры до 175°C наблюдалась почти полная регенерация сенсора за 30 минут, при этом происходило уменьшение относительного отклика. Несмотря на это сенсор на основе GO позволяет детектировать концентрацию NO₂ равную 20 ppb.

Более удобным для измерения электрического сигнала является восстановленный оксид графена. Путём изменения условий восстановления возможно изменять функциональный состав и проводимость материала в широком диапазоне. Robinson и соавторы [131] впервые показали сенсорные свойства rGO, полученного путём восстановления в парах гидразин гидрата. Сенсор на основе rGO проявил чувствительность как к присутствию аммиака, так и диоксида азота, относительный отклик данного материала составил 10 и 30% соответственно. При продуве аргоном происходит частичная регенерация сенсора, которая не превышает 80% для NO₂ и 50% для NH₃, что существенно ограничивает использование сенсора при комнатной температуре. Chen и соавторы показали, что частичного восстановления GO возможно также достичь с использованием низкотемпературного отжига при температуре от 100 до 300°C в инертной атмосфере [132]. Отклик полученного материала составил около 37% на 100 ppm NO₂, дополнительный отжиг в инертной атмосфере приводит к значительному увеличению чувствительности, что позволяет достичь предела обнаружения равного 1,56%·ppm⁻¹, в 3 раза лучше, чем для графена. Однако отклик на аммиак составил только 37% на 10000 ppm и мало изменился после дополнительной обработки. При этом происходит связывание аммиака с кислородсодержащими группами и наблюдается очень слабая регенерация при продуве чистым азотом. Возможным решением [120] плохой регенерации сенсора может быть использование калибровочных кривых, которые позволят скорректировать отклик сенсора на определенную концентрацию при повторном воздействии газом.

В экспериментальной работе Alizadeh и соавторов [133] было проведено сравнение чувствительности сенсоров на основе восстановленного оксида графена к воздействию летучих органических соединений. Было изготовлено шесть типов сенсоров с использованием двух методов получения GO и трех способов его восстановления. Авторами показано, что способ синтеза и восстановление сильно влияет на состав и структуру получаемого материала, что в свою очередь влияет на чувствительность и селективность газового сенсора. Дополнительная обработка rGO может улучшить сенсорные свойства. Так простой, дешевый и эффективный метод был предложен Cui и соавторами [134], который позволяет изменить структуру и свойства получаемого материала посредством воздействия напряжения через rGO. Сравнение не модифицированного и активированного напряжением rGO показывает, что данный метод увеличивает количество кислородсодержащих функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) и вносит большое количество дефектов в структуру rGO. Сенсорный отклик активированного rGO превышает примерно в 7 раз исходный rGO, и позволяет определять концентрации диоксида азота в смеси на уровне десятков ppb.

На основании вышеизложенных работ можно сделать вывод, что условия получения оксида графита и его восстановления оказывают сильное влияние на структуру и химический состав получаемых сенсорных материалов. Также следует отметить, что из-за разнообразия получаемых функциональных групп очень сложно регулировать сенсорные свойства и регенерацию. Была предложена методика обработки CVD графена озоном, которая приводит к функционализации графена кислородсодержащими группами. Авторы работы утверждают, что полученный таким способом окисленный графен должен содержать контролируемый набор O-содержащих групп [135], условия позволяют изменять концентрацию таких групп на поверхности графена. Чувствительность графена после обработки озоном увеличилась примерно в 3 раза по сравнению с исходным графеном, кроме того наблюдалось сокращение характерных времён взаимодействия.

При использовании более мягких восстановителей, таких как многоосновные карбоновые кислоты, гидрохинон, аминокислоты и другие происходит удаление наименее стабильных функциональных групп, а также в некоторых случаях может происходить нековалентная модификация [136]. В частности, было показано, что взаимодействие GO с дубильной кислотой приводит к частичному восстановлению

и нековалентной функционализации получаемого rGO [137]. Высокий отклик на воздействие NH_3 возникает из-за n-типа допирования получаемого rGO молекулами непрореагировавшей дубильной кислоты.

Азот. Наличие кислородсодержащих групп позволяет проводить большое количество реакций замещения и присоединения. Было показано, что взаимодействие оксида графена с этилендиамином приводит к частичному восстановлению оксида графена и присоединению амино- (EDA-G) групп к базальной плоскости графена вместо гидроксильных групп, что приводит к увеличению проводимости материала по сравнению с исходным восстановленным оксидом графена [138]. Атомы азота, из-за наличия неподелённой пары, служат донорами электронов, что уменьшает количество носителей заряда в rGO. Авторы утверждают, что молекулы NO_2 взаимодействуют с атомами азота аминогруппы и нивелируют донорные свойства аминогрупп. Это обеспечивает высокую чувствительность EDA-G и как результат значительно увеличивают чувствительность графенового слоя. Кроме того, по сравнению с оксидом графена наблюдается практически полная десорбция при простом продуве N_2 без использования нагрева, вакуума или ультрафиолетового излучения, что говорит об относительно слабой энергии взаимодействия между NO_2 и $-\text{NH}-\text{R}$ (Рис. 7 (а)). EDA-G сенсор показал чувствительность $0,159 \text{ ppm}^{-1}$ и предел обнаружения $3,6 \text{ ppm}$, что примерно 4 раз выше, чем для восстановленного оксида графена. В другой работе использована функционализация оксида графена с использованием ионной жидкости, что приводит к одновременному присоединению азот- и кремнийсодержащих групп [139]. Высокотемпературный отжиг приводит к образованию продукта, одновременно модифицированного как азотом, так и кремнием. NSi-графен проявляет сенсорные свойства по отношению к NO_2 , при этом атомы азота играют роль адсорбционных центров, в то время как Si изменяют электронную структуру графена. Другая группа показала эффект модификации восстановленного оксида графена азотом на сенсорные свойства [140]. Su и соавторы использовали rGO модифицированный цистамином для детектирования NO_2 при комнатной температуре. Он показал большую эффективность по сравнению с CVD графеном и исходным rGO. В целом модификация графена азотом приводит к появлению реакционноспособных центров на поверхности графена и изменению электронной структуры материала. Такой материал является примерно на порядок

более чувствительным к воздействию электрон-акцепторных молекул из-за наличия пары атома азота.

Фтор. Ковалентное присоединение фтора приводит к *p*-допированию графенового слоя, что расширяет возможности использования в электронике, в том числе, и в газовых сенсорах. Фторирование приводит к образованию только одного типа функциональных групп, а именно C–F, которые расположены на базальной плоскости. Фторсодержащие группы выполняют роль адсорбционных центров и изменяют электронную структуру получаемого материала. В зависимости от содержания фтора возможно добиться как увеличения чувствительности к аммиаку, так и к диоксиду азота, посредством контроля концентрации носителей заряда при ковалентном присоединении фтора. Ранее была показана возможность получить проводящий слой на поверхности фторида графита и использовать в качестве газового сенсора. Механически отщеплённый фторид графита был восстановлен в парах воды [141] и гидразин гидрата [142]. В данной работе впервые была показана возможность использовать восстановленный фторид графита для детектирования аммиака. Zhang и соавторы [72] предложили способ фторирования CVD-графена SF₆-плазмой и использования его для определения низких концентраций аммиака. Присоединение фтора способствует увеличению относительного отклика графена за счет наличия F-содержащих групп, которые приводят к появлению специфичных адсорбционных мест. Увеличение содержания фтора в образце приводит к усилению сенсорного сигнала. Кроме прямого фторирования графена и графита, также возможно фторирование оксида графена. Park и соавторы предложили модифицировать оксид графита фтором для того, чтобы увеличить перенос заряда полученных структур при адсорбции газов. Однако все полученные материалы имели плохую регенерацию [143].

Фосфор. При взаимодействии оксида графена с фосфорорганическими соединениями возможно добиться ковалентного присоединения фосфора к базальной плоскости или встраивания фосфора в решётку графена. В теоретических работах было показано, что, с одной стороны атомы фосфора выполняют роль адсорбционных центров для электрон-донорных молекул аммиака и увеличивают перенос заряда в данной системе, а с другой стороны, происходит *p*-допирование графена [101]. В работе Niu и соавторов [144] осуществлена функционализация GO фосфором посредством высокотемпературного отжига с трифенилфосфином, что приводит к ковалентной модификации графена фосфором (P-Gr). Полученный материал

проявляет высокую чувствительность к молекулам аммиака по сравнению с графеном и оксидом графена, при этом процессы адсорбции и десорбции характеризуются короткими характерными временами (<1 минуты) уже при комнатной температуре.

Сера. В работе Yuan и соавторов [138] было показано, что взаимодействие оксида графена с сульфоналом приводит к частичному восстановлению оксида графена и присоединению и сульфоновых (S-G) групп к базальной плоскости графена вместо гидроксильных групп, что приводит к увеличению проводимости материала по сравнению с исходным оксидом графена (Рис. 7 (а)). Сенсор на основе S-G показал ненасыщенный отклик за 600 секунд воздействия диоксида азота, а полная регенерация достигается примерно за 2000 секунд. Чувствительность данного материала к диоксиду азота достигает $0,443 \text{ ppm}^{-1}$, предел обнаружения, рассчитанный из отношения сигнала к шуму составляет $0,07 \text{ ppm}$. По сравнению с восстановленным оксидом графена увеличение отклика составляет 16,4. Кроме того, возможна дальнейшая модификация S-графена наночастицами серебра, при этом атомы серы позволяют получить Ag-S-Gr композит с равномерным распределением частиц по поверхности материала [145]. Такой сенсор также показывает высокую чувствительность, но при этом имеет необычайно короткие времена отклика (~20 сек).

1.4.6. Сравнение эффективности сенсорных материалов

Чувствительность является одним из основных параметров для изготовления датчика, так как определяет способность датчика проверки минимального значения концентрации аналита, или другими словами предела обнаружения. В табл. 3 проведено сравнение материалов на основе графена с металлами, оксидами металлов и слоистыми материалами. Исходный графен имеет сравнимую с традиционными сенсорными материалами чувствительность, однако большими в 3-4 раза временами отклика и регенерации. Для увеличения пределов обнаружения и временных характеристик сенсоров на основе графена применяются различные способы модификации поверхности:

- введение в графеновую сетку дефектов или допирующих атомов;
- присоединение функциональных групп;
- осаждение наночастиц;
- получение гибридных материалов с полимерами.

Сравнение сенсорных характеристик резистивных газовых сенсоров на аммиак и диоксид азота

| Материал | Анализируемый газ | S, %/ppm | t _{отк.} , сек | t _{рег.} , сек | |
|--|--|------------------|-------------------------|-------------------------|-------|
| Эпитаксильный графен | NO ₂ | 3,2 | 300 | 400 | [146] |
| CVD-графен | NH ₃ | 3,2 | 7200 | 7200 | [147] |
| Ох-CVD-графен | NO ₂ | 0,2 | 900 | 1800 | [135] |
| rGO | NH ₃ | >0,2 | 600 | 200 | [148] |
| rGO | NO ₂ | 6% (0,25 ppm) | 2100 | 2700 | [149] |
| EDA-G | NO ₂ | 0,16 | 300 | 1600 | [138] |
| S-G | NO ₂ | 0,44 | 600 | 2000 | [138] |
| F-G | NH ₃ | 5% (100 ppm) | 220 | 500 | [72] |
| rGO-SnO ₂ | NO ₂ | 2,9 | 30 | 30 | [150] |
| Ag-S-rGO | NO ₂ | 3,9 | 12 | 20 | [145] |
| SnO ₂ | NO ₂ | 89% (9,7 ppm) | 6 | 20 | [151] |
| MoS ₂ /MoS ₂ -Pt | NO ₂ | 6/16 | >3600 | >3600 | [152] |
| Фосфорен | NO ₂ | 190% (20 ppb) | 600 | 1800 | [153] |
| HoneyWell | NO ₂ , 0-20 ppm NH ₃ , 0-50 ppm | 0,1 ppm 1 ppm | н/о | н/о | [81] |

Принимая во внимание хорошую стабильность сенсоров на основе графеновых материалов, модифицированные графеновые материалы являются критическим шагом для создания коммерчески жизнеспособных газовых датчиков. Химическая модификация позволяет добиться уменьшения характерных времен в среднем в 2-3 раза и увеличения чувствительности до 20 раз по сравнению с исходным графеном. Осаждение наночастиц металлов, оксидов металлов и др. позволяет получить композитные материалы, которые обладают лучшими сенсорными характеристиками по сравнению с исходными компонентами. Более того, некоторые из них характеризуются очень малыми временами адсорбции и десорбции, которые достигаются десятков секунд.

Как правило, резистивные сенсоры имеют интегральный сигнал в ответ на воздействие анализируемого газа, который зависит от времени воздействия и природы анализируемого газа. Взаимодействие газа с чувствительным материалом в большинстве случаев имеет неспецифичный характер. Для улучшения селективности

сенсоров на основе графенов чаще всего используют химическую модификацию или введение второго компонента, который обеспечит избирательное связывание с определенными соединениями или классами соединений. Использование композитных материалов на основе графена и наночастиц металлов или оксидов металлов позволяют добиться селективного взаимодействия с определенным типом молекул. Так при определении водорода в атмосфере или газовых смесях использование графена, модифицированного наночастицами палладия, делает его селективным к водороду благодаря уникальному механизму взаимодействия Pd при воздействии водорода [154]. Такой композит показал относительный отклик равный 33% на 1000 ppm H₂. Подобно предыдущему случаю, похожий механизм конверсии полупроводника в металл придает высокую чувствительность и селективность при определении H₂S при использовании композита Cu₂O/графен [155]. Сенсор показывает на 4 порядка более высокую чувствительность на H₂S по сравнению с NH₃ и достигает 10% на воздействие 5 ppb H₂S. В этом случае сложно добиться полной избирательности, кроме того подбор второго компонента является сложной задачей. Более простым и универсальным решением является разделение сигналов от нескольких компонентов смеси.

Одним из таких подходов разрешить проблему селективности, является исследование сигнала низкочастотных шумов при совместном определении нескольких газов в смеси [156]. Характеристичные частоты (f_c) определяется природой молекулы (молекулярный вес, сила взаимодействия с графеном). Эксперимент заключался в измерении относительного отклика устройства для определения концентрации и в исследовании спектра низкочастотных шумов для определения типа сорбированной молекулы. Некоторые молекулы (толуол, хлорметан) приводят к изменению проводимости материала, другие же изменяют как проводимость материала, так и спектр шумов (этанол, метанол, тетрагидрофуран, хлороформ и ацетонитрил). Другим подходом является одновременное использование нескольких сенсоров, имеющих разную чувствительность к анализируемым молекулам, что также позволит решить проблему селективности резистивных сенсоров. В работе [133] показана возможность определения паров органических веществ с использованием оксида графена восстановленного шестью разными способами, которые проявляют различную чувствительность к определяемым компонентам. Анализ массива данных со всех устройств позволяет определить вклад каждого компонента в смеси.

1.5. Заключение и постановка задачи

В обзоре результаты опубликованных исследований в области сенсорных свойств материалов на основе графена. Показано влияние модификации на физико-химические свойства графеновых материалов, а также теоретические и практические аспекты адсорбции и переноса заряда в системах графен-адсорбированная молекула. Сравнение литературных данных показало, что резистивные сенсоры на основе графена имеют высокую чувствительность к адсорбированным молекулам, что обеспечивает пределы определения, сравнимые и в некоторых случаях превосходящие коммерчески доступные газовые датчики. Однако, для того чтобы реализовать практическое применение графеновых материалов для детектирования при комнатной температуре необходимо улучшить такие важные параметры, как времена взаимодействия и регенерацию. Данные особенности важны для разработки конкурентоспособных сенсорных материалов, работающих при комнатной температуре, что в значительной мере может снизить стоимость газовых датчиков, уменьшить времена регистрации и расширить область их применения.

Подводя итоги, существенный прогресс был достигнут в области исследования сенсорных материалов на основе графена. Показано, что такие материалы позволяют детектировать содержание веществ в газовой фазе на уровне нескольких десятков ppb. Для достижения таких результатов большое количество исследований направлено на использование функционализации поверхности, которая позволяет получить новые материалы, что позволит изучить и оптимизировать сенсорные свойства. Важной проблемой все ещё остаётся селективность и временные характеристики отклика таких материалов.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование 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 цели необходимо исследовать термодинамические и кинетические характеристики, которые позволят оценить перспективность сенсорных материалов. Исследования ковалентно модифицированных графеновых материалов представляет исключительный интерес, так как данные материалы являются относительно простыми для характеристики и исследования механизмов адсорбции.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Исходные реагенты

В работе использовали коммерчески поставляемые неорганические кислоты (серная, азотная, фосфорная), аммиак водный, гидразин гидрат, гидроксид калия, а также органические растворители (толуол, бензол, 2-пропанол, этанол, ацетон, хлороформ, тетрагидрофуран) марки «осч».

Натуральный графит из Завальевского месторождения со средним латеральным размером примерно 400 мкм и толщиной 20 мкм и коммерчески доступный CARBON с размером частиц ~500 мкм и толщиной 30 мкм были использованы в качестве исходных материалов для получения химически модифицированных графитов.

Диоксид азота был получен взаимодействием меди с концентрированной азотной кислотой, для удаления воды использовали безводный CuSO_4 . Аммиак газообразный был получен взаимодействием кристаллического гидроксида калия и водного раствора аммиака.

2.2. Синтез материалов

Фторирование графита. Натуральный графит из Завальевского месторождения (Украина) с размером частиц примерно 400 микрон и толщиной примерно 20 мкм использовался в качестве исходного материала. Очищенный графит был помещён в тефлоновый реактор над парами брома на 72 часа. Интеркалированное соединение графита с бромом было перенесено в другой реактор, содержащий 3, 10 или 13% раствор BrF_3 в Br_2 , и выдерживался в парах в течении от 30 до 90 дней при комнатной температуре. После чего продукт реакции продувался азотом для удаления непрореагировавших соединений. В результате реакции получается интеркалированное соединение фторида графита (**ИСФГ**) с бромом с составом матрицы C_2F_x (где $x=0,04$ до $0,89$).

Фторирование графита было выполнено В.А. Туром, к.х.н. Г.Н. Чеховой и к.х.н. Д.В. Пинаковым в лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

Термическое расщепление фторида графита. В кварцевую ампулу помещалась навеска ИСФГ с бромом массой 40-50 мг. Термическое расширение проводилось при температурах 600, 700 и 800°C. Температуры были выбраны на основании термического разложения фторида графита. Реактор предварительно нагревался

до определенной температуры и ампула с образцом быстро помещалась внутрь реактора, в результате чего фторид графита разлагался со вспышкой. После вспышки образец выдерживался в реакторе 10 секунд.

Термическая обработка была выполнена В.А. Туром в лаборатории физикохимии наноматериалов ИХХ СО РАН.

Синтез оксифторида графита. Для получения оксифторида графита смесь графита и CrO_3 помещалась в тefлоновый реактор с последующим добавлением безводного HF и выдерживалась при комнатной температуре в течение 2 месяцев. Продукт реакции декантировали и многократно промывали концентрированным раствором HCl для удаления солей хрома. Полученные частицы жёлто-песочного цвета высушивали в токе азота и на воздухе при комнатной температуре.

Синтез оксифторида графита был выполнен В.А. Туром в лаборатории физикохимии наноматериалов ИХХ СО РАН.

Синтез оксида графита. Для получения оксида графена (GO) и складчатого оксида графена (w-GO) был использован модифицированный метод Хаммерса [42]. Методика синтеза заключалась в следующем: 5 г натурального графита (для GO) или измельчённого в шаровой мельнице графита (для w-GO), 2,5 г NaNO_3 и 120 мл H_2SO_4 было помещено в колбу (500 мл), после чего при перемешивании порциями добавлялось 15 г KMnO_4 . Реакцию проводили при 0°C в течение 0,5 часов, далее температуру реакции повышали до 35°C и поддерживалась в течение 6 часов. Вслед за этим добавлялся избыток H_2O_2 и материал промывался в деионизованной воде до достижения нейтральной среды, после чего высушивался в лиофильной установке для получения порошков GO и w-GO.

Синтез складчатого оксида графена w-GO был выполнен Su Zhang в лаборатории наноматериалов Пекинского государственного университета (Пекин, Китай).

Термическая обработка оксида графита. Термическая обработка GO и w-GO была проведена при 1050°C . В кварцевую ампулу помещалась навеска оксида графита массой 40-50 мг. Реактор предварительно нагревался до определенной температуры и ампула с образцом быстро помещалась внутрь реактора и выдерживалась в течение 30 секунд.

Термическая обработка была выполнена научным сотрудником Su Zhang в лаборатории наноматериалов Пекинского государственного университета (Пекин, Китай).

2.3. Получение дисперсий

Ультразвуковая эксфолиация слоистых материалов широко исследована, так как является гибкой методикой получения высококачественных двумерных моно- или малослойных наноматериалов [157]. Фторид графена также может быть получен путем ультразвуковой эксфолиации из фторида графита в широком спектре органических растворителей, включая сульфолан, ионные жидкости, растворы ПАВ, N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид, хлороформ, 2-пропанол, ацетонитрил. Для более эффективного расщепления требуются высокая температура, большие времена обработки и использование полярных растворителей, которые могут

Т а б л и ц а 4

Температуры кипения и угол смачиваемости SiO₂/Si органических растворителей

| Растворитель | $t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ | Угол смачиваемости ^[158] , ° |
|-----------------|-----------------------------------|--|
| Ацетонитрил | 81,6 | >10 |
| Хлороформ | 61,2 | >10 |
| Толуол | 110,6 | 5,3 |
| Тetraгидрофуран | 66,0 | 7,4 |
| Изопропанол | 82,4 | >10 |

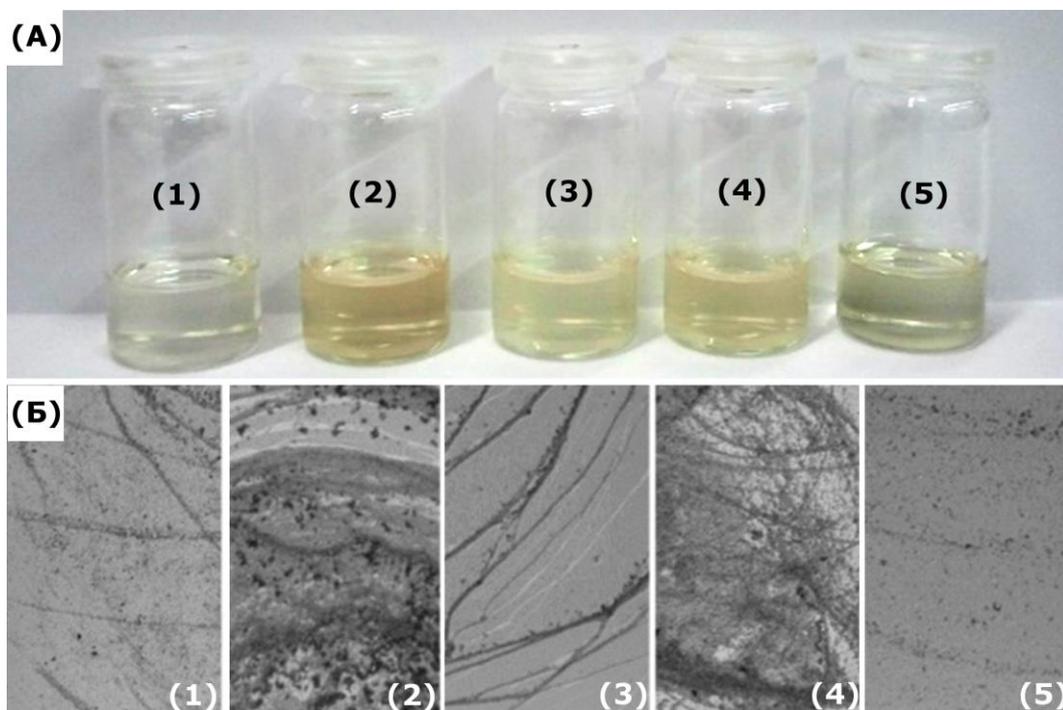


Рис. 2. Дисперсии фторида графита в низкокипящих растворителях (а) и распределение частиц (б) при нанесении плёнок из хлороформа (1), тетрагидрофурана (2), ацетонитрила (3), изопропанола (4) и толуола (5).

Разная скорость испарения растворителей и смачиваемость подложки растворителем приводят к разному распределению частиц на подложке.

взаимодействовать с фторграфитовой матрицей [79]. Кроме того, для получения плёнок наиболее приемлемыми являются растворители с низкой температурой кипения, чтобы исключить дополнительные стадии промывки и высушивания при высокой температуре.

В настоящей работе, в качестве среды для жидкостного расщепления FG использовали низкокипящие органические растворители (толуол, изопропанол, ацетонитрил, хлороформ и тетрагидрофуран). Ультразвуковая обработка (УЗ) фторида графита состава $\sim\text{C}_2\text{F}$ с использованием малой мощности (100 Вт) в течение 30 мин приводит к получению дисперсий, стабильных в течение нескольких часов (рис. 2 (а)). Дисперсии FG в ацетонитриле показали наименьшую степень расщепления, после 1-2 часов в осадок выпадала значительная часть материала. Получаемые дисперсии в тетрагидрофуране и ацетоне за время ультразвуковой обработки изменяют цвет до желто-коричневого и в дальнейшем темнеют, что свидетельствует о частичном восстановлении FG в среде этих растворителей. Наиболее устойчивые дисперсии были получены в среде толуола и хлороформа.

Другим важным аспектом при выборе растворителя является смачиваемость подложки. В качестве подложек для электрических измерений обычно используется кремний с термически выращенным слоем диоксида кремния. В табл. 4 приведен угол смачиваемости поверхности SiO_2/Si наиболее часто используемыми органическими растворителями [158]. Для визуализации этих данных были проведены опыты нанесения плёнок из дисперсий с выбранными растворителями (рис. 2 (б)). Использование растворителей, имеющих наименьшие углы смачиваемости, приводит к нанесению более равномерных плёнок. При использовании напыления и спин-процесса, эта характеристика также играет немаловажную роль. Совокупность всех факторов привела к выбору толуола в качестве растворителя при изготовлении плёнок, так как среди выбранных растворителей толуол показал оптимальные условия для успешного и неразрушающего диспергирования фторированного графита.

Как уже было сказано выше для увеличения эффективности расщепления необходимо увеличивать время ультразвуковой обработки, т.к. степень расщепления зависит от энергии, переданной от УЗ к материалу. Однако увеличение времени диспергирования приводит к уменьшению латеральных размеров частиц [158], а также может приводить к частичному восстановлению FG [79]. Для уменьшения времени

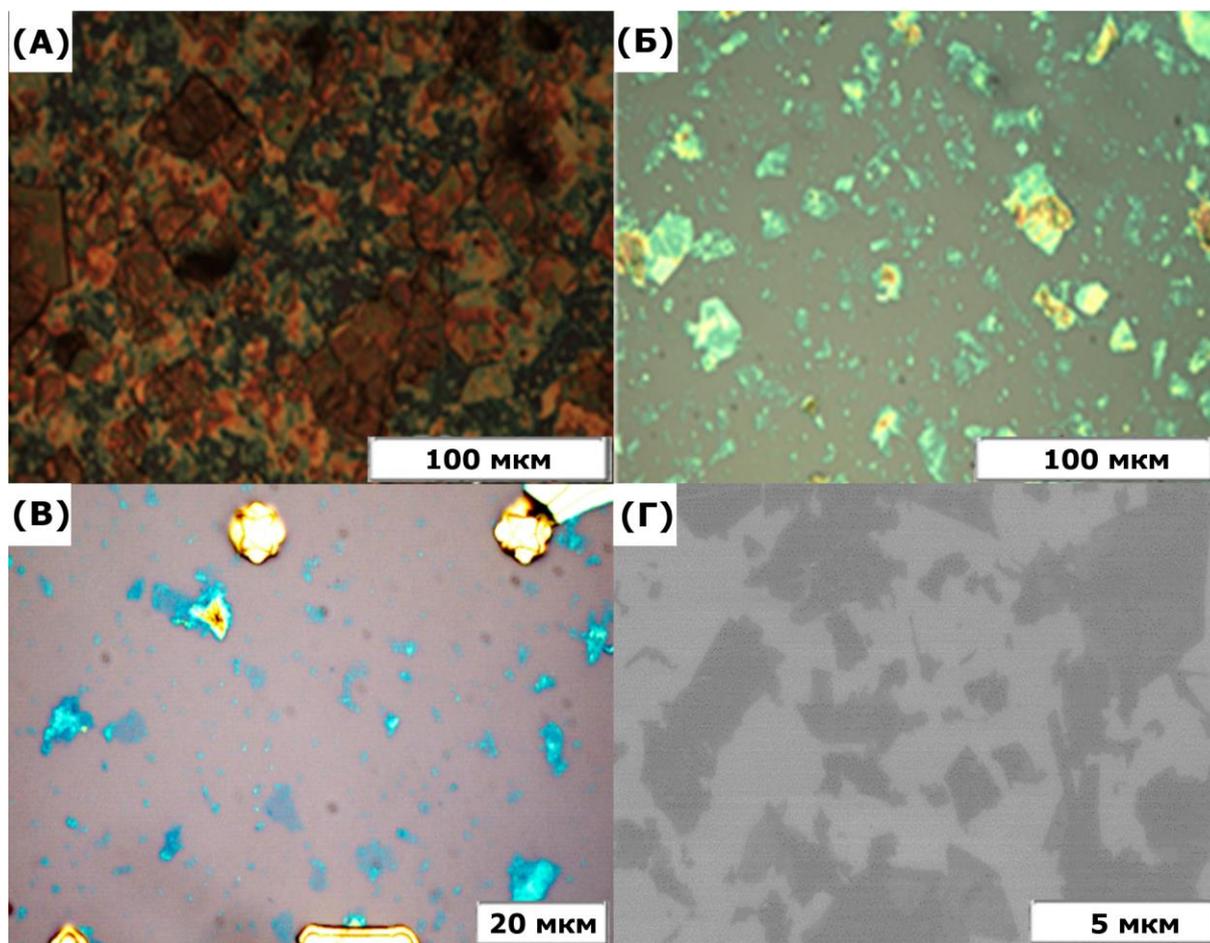


Рис. 3. Иллюстрация, показывающая отделение частиц крупной фракции. Частицы фторида графена, получающиеся в результате диспергирования, после осаждения крупной фракции и после центрифугирования (2000 об/мин, 20 мин) соответственно (а-в), СЭМ микрофотография частиц FG после центрифугирования (г).

воздействия УЗ было использовано предварительное измельчение материала в агатовой ступке с добавлением небольшого количества растворителя. В результате такой обработки получается однородная паста, при добавлении растворителя к которой и встряхивании раствора, получают дисперсии фторированного графита, дополнительная обработка УЗ в течение 10-30 минут приводит к дальнейшему расщеплению материала и образованию стабильных в течение нескольких дней суспензий с существенным выходом моно- и малослойных частиц. При длительном хранении дисперсий происходит осаждение крупной фракции частиц, которую также возможно отделить непродолжительным центрифугированием (10-30 мин, 500-3000 об/мин.).

На рис. 3(а) изображены оптические фотографии плёнок FG, нанесённых на подложку SiO_2/Si методом напыления. Плёнка состоит из частиц размером 20-30 мкм, а также малослойных графенов с латеральными размерами 1-10 мкм. Уменьшение фракции крупных частиц возможно достичь с использованием осаждения в течение 12 часов (рис. 3 (б)) или центрифугированием при скоростях 500-3000 об/мин

(рис. 3 (в и г)). Осаждение крупных частиц или центрифугирование при скорости вращения 500-1000 об/мин позволяет получить дисперсии с небольшим количеством крупных агломератов и относительно высокой концентрацией чешуек FG. При использовании центрифугирования с более высокими скоростями или много-стадийного центрифугирования возможно получить частицы фторида графена с количеством слоёв от 1 до 5 и латеральными размерами в несколько микрометров.

2.4. Изготовление тонких плёнок

Для получения плёнок химически модифицированного графена использовалось несколько подходов:

Вакуумное фильтрование. В качестве фильтров использовали трековый фильтр (полипропилен, размер пор 0,1 мкм) и нитрат целлюлозы (размер пор 0,45 мкм). Объём полученной дисперсии варьировали от 1 до 10 мл для получения плёнок различной толщины. Полученную плёнку переносили на требуемую подложку или оставляли свободной.

Напыление. Дисперсию ХМГ напыляли на нагретую до 110°C 300 нм-SiO₂/Si при давлении газа-носителя ~ 5 атм и расстоянии от сопла до подложки 3-7 см. В качестве газа носителя использовали чистый аргон или азот.

Спин-процесс. Дисперсию ХМГ наносили при скорости вращения подложки от 500 до 6000 об./мин. и скорости подачи дисперсии 0,1 мл/мин.

2.5. Методы определения состава и структуры материалов

Атомно-силовая микроскопия. Исследование морфологии образцов проводили с использованием атомно-силового микроскопа SolverPro (НТ-МДТ). Поле сканера составляло 12×12 и 50×50 мкм, в качестве кантилеверов использовались зонды марки NSG10 (NT-MDT) с характерным радиусом кривизны зонда 6 нм и средним значением силовой константы 11,8 Н/м. В зависимости от проводимости получаемых плёнок или структур измерения проводились в контактном или полуконтактном режиме.

Изображения АФМ были получены в лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Гевко П.Н.

Сканирующая электронная микроскопия. Исследование морфологии образцов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии на JEOL JSM-6700F

FE-SEM (ИОГ СО РАН), JEOL JSM-6700F FE-SEM (FAU, Erlangen, Germany) и JEOL JSM-6700F FE-SEM (NanoGune, San-Sebastian, Spain). Ускоряющее напряжение варьировалось от 2 до 20 кВ. Для исследования непроводящих образцов использовали ускоряющее напряжение 2-5 кВ для уменьшения подзарядки поверхности образца, и/или проводилось исследование при более высоком давлении ($\sim 10^{-3}$ мбар) в камере с дополнительным введением паров воды, что снимает подзарядку поверхности. Метод позволяет исследовать морфологию плёнок, размеры частиц и толщину плёнок.

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование структуры образцов проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL 2010 в ИК СО РАН. Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ, разрешающая способность – 1,4Å. Метод позволяет оценить количество слоёв, особенности морфологии и наличие вакансионных дефектов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света проводилось на Spex 1877 Triple спектрометре при возбуждении $\lambda=488$ нм и 514 нм в ИНХ СО РАН при мощности возбуждающего излучения лазера 60 мВт с диаметром пятна фокусировки 1 мм и на LabRAM HR Evolutiona, Horiba спектрометре в геометрии обратного рассеяния с возбуждением линией 488 нм Ar^+ ионного лазера с диаметром пятна ~ 2 мкм и мощностью 1 мВт. Измерения проводились в диапазоне от 100 до 3000 cm^{-1} . Измеренные спектры подвергались первичной обработке, заключающейся в вычитании фона люминесценции и нормировке спектров. Относительная интенсивность спектральных линий оценивалась как отношение интегральных площадей под максимумами.

КРС-спектры были получены к.х.н. Кожемяченко С.И. и д.х.н. Колесовым И.Б. в ИНХ СО РАН.

Порошковая дифрактометрия. Порошковые дифрактограммы регистрировали на дифрактометре фирмы Rigaku с использованием $Cu K\alpha$ ($\lambda=1,5418\text{Å}$). По положению рефлекса 002 можно рассчитать межслоевое расстояние d в образцах с использованием формулы: $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, используемого в эксперименте. Кроме того, на основе данных РФА можно рассчитать среднее количество слоёв в частицах графенового материала, используя уравнение Шерера $L_c = 0.89\lambda/B_c \cdot \cos(\varphi_c)$, где B_c – ширина рефлекса на дифрактограмме, φ_c – положение максимума этого рефлекса, λ – длина волны рентгеновского излучения, используемого

в эксперименте. В свою очередь эта величина может быть использована для определения числа углеродных слоёв: $L_c=(N-1) \cdot d$ и, следовательно, $N=(L_c+d)/d$, где d – межслоевое расстояние.

Рентгеновская спектроскопия. При измерении РФЭС обзорных спектров энергия возбуждающих фотонов составляла 800 и при 1486 эВ. Остаточное давление газов в аналитической камере спектрометра составляло 10^{-9} мбар. Измерение C 1s-спектров проводилось в интервале 280–310 эВ, измерение O 1s-спектров проводилось в интервале энергий 525-545 эВ, а спектры N 1s были получены в интервале энергий 380-410 эВ. Энергетическое положение спектров привязывалось по положению графитового максимума при 284,5 эВ или по линиям золота Au 4f7/2 при 84,0 эВ. Энергетическая привязка и нормировка спектров проводились с использованием программы Origin 9. Вычитание фона и разложение спектров на компоненты осуществлялось в рамках программы Casa XPS. Из полученных экспериментальных кривых вычитался фон по методу Ширли [159]. Аппроксимация спектров химически модифицированных углеродных соединений проводилась с учётом химически неэквивалентных атомов углерода, количество компонент определялось исходя из дополнительных методов анализа. Компоненты спектра представляли собой смесь Гауссовой и Лоренцевой функций, а для C 1s спектров образцов с малой степенью функционализации дополнительно использовали асимметричную функцию Дониака-Санджика [160]. Элементный состав определялся по обзорному РФЭС спектру, либо по разложению РФЭС C 1s-спектра.

In situ измерения РФЭС отклика на адсорбцию NO_x были выполнены на Русско-Германском канале Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY). Спектрометр позволяет проводить эксперименты с газами при давлении до 10^{-4} мбар и оснащен квадрупольным масс-спектрометром для детектирования молекул в газовой фазе в процессе обработки. Отношение диоксида азота и оксида азота в баллоне равнялось 2,5. Обработка газовой смесью производилось в камере предварительной подготовки спектрометра с начальным давлением 10^{-9} мбар. Смесь газов напускалась до давления порядка 5×10^{-5} мбар, и образец обрабатывался в течение 20 мин. После чего, камера откачивалась до начального давления. Таким образом, эксперимент состоял из адсорбции молекул на поверхности образца с последующей частичной десорбцией.

Спектры РФЭС с возбуждением монохроматическим Al K α -излучением были измерены сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов ИХ СО РАН к.ф.-м.н. И.П. Асановым на спектрометре SPECS в Институте Катализа им. Борескова СО РАН.

Термические измерения. Термический анализ проводили в интервале температур 25-850°C в атмосфере He и He/O₂ на NETZSCH TG 209 F1.

Удельная поверхность и пористость. Удельную поверхность и размер пор материалов измеряли на приборе Quantachrome NOVA® Surface Area Analyzer (ИХ СО РАН) методом низкотемпературной сорбции азота.

2.6. Квантово-химические расчеты

Теоретическое моделирование адсорбции молекулы аммиака на поверхности частично фторированного графена проводилось в рамках теории функционала плотности. Расчет моделей проводился с использованием трёхпараметрического гибридного функционала Беке [161] и корреляционного функционала Ли, Янга, Пара [162] с парной коррекцией Гримма (Grimme) D3 [163, 164] для учёта дисперсионных взаимодействий (метод B3LYP-D3) в рамках пакета квантово-химических программ jaguar 7.9 [165]. Атомные орбитали описывались 6-31G⁺⁺ базисным набором, включающим поляризационные и диффузные функции для всех атомов, кроме водорода. Геометрия моделей была оптимизирована аналитическим методом до величины градиента $5 \cdot 10^{-4}$ атомных единиц для смещения положения атомов. Энергия адсорбции молекулы аммиака на фторграфеновой поверхности рассчитывалась как $E_{ad} = E_{mod} + E_{analyte} - E_{complex}$, где первые два члена соответствуют полной энергии оптимизированных структур фторграфеновой модели и молекулы аммиака, а последний член – полная энергия модели с адсорбатом.

Теоретическое моделирование было проведено главным научным сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов ИХ СО РАН д.х.н. Л.Г. Булушевой.

2.7. Электрические измерения

2.7.1. Измерение электрической проводимости.

Для электрической характеристики плёнок и изолированных частиц фторида графена использовали геометрию Холла и ван дер Пау (рис. 4) [166]. Для случая плёнок

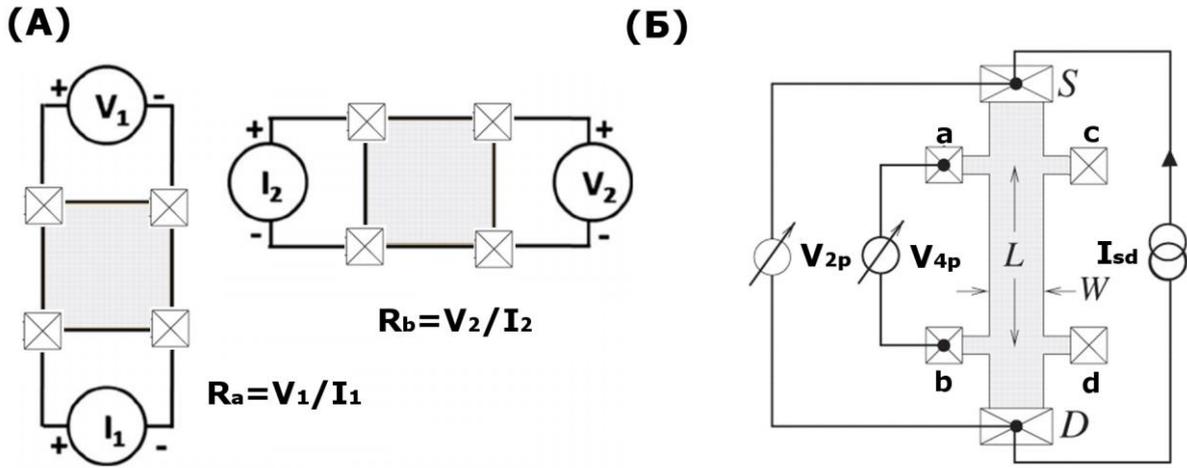


Рис. 1. Схема измерения сопротивления в геометрии ван дер Пау (а) и Холла (б).

в качестве электродов использовали серебряный клей. Для изолированных частиц использовали вакуумное напыление Ti/Au=5/50 нм. После чего, образцы высушивались в вакууме при температуре 110°C в течение 4 часов для удаления следов растворителя. Измерения проводились на зондовой станции, в качестве источника тока использовали KEITHLY 2450, интервал напряжений составлял от ±10 мВ до ±1000 мВ. Для измерения тока использовали KEITHLY 2100 с усилителем тока National Instruments при чувствительности 10⁻⁵-10⁻⁷ В/А, падение напряжения между контактами *a* и *b* или *c* и *d* измеряли с помощью KEITHLY 2100. Для контроля тока утечки на задний затвор и измерения полевого эффекта использовали KEITHLY 2450.

1. Измерение сопротивления методом ван дер Пау:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_a + R_b}{2} \cosh^{-1} \left(\ln \left(\frac{R_a}{R_b} \right) / 2,403 \right) \quad (2.1)$$

2. Измерение методом Холла:

$$R = \frac{V_{4p}}{I_d}, \quad (2.2)$$

$$\rho = R \frac{W}{L} t, \quad (2.3)$$

где L – расстояние между электродами *a* и *b*, или *c* и *d*; W — ширина проводящего канала, t — толщина плёнки, по данным СЭМ.

2.7.2 Измерение сенсорного отклика плёнок.

Измерения проводились в экспериментальной установке, показанной на рис. 13. Газовая система представляет собой проточный реактор объемом 10 мл, в который подведены каналы для транспортного (аргон) и анализируемого газа. Скорость потока задавалась с помощью регулятора потока газа (РРГ-9), который позволяет изменять

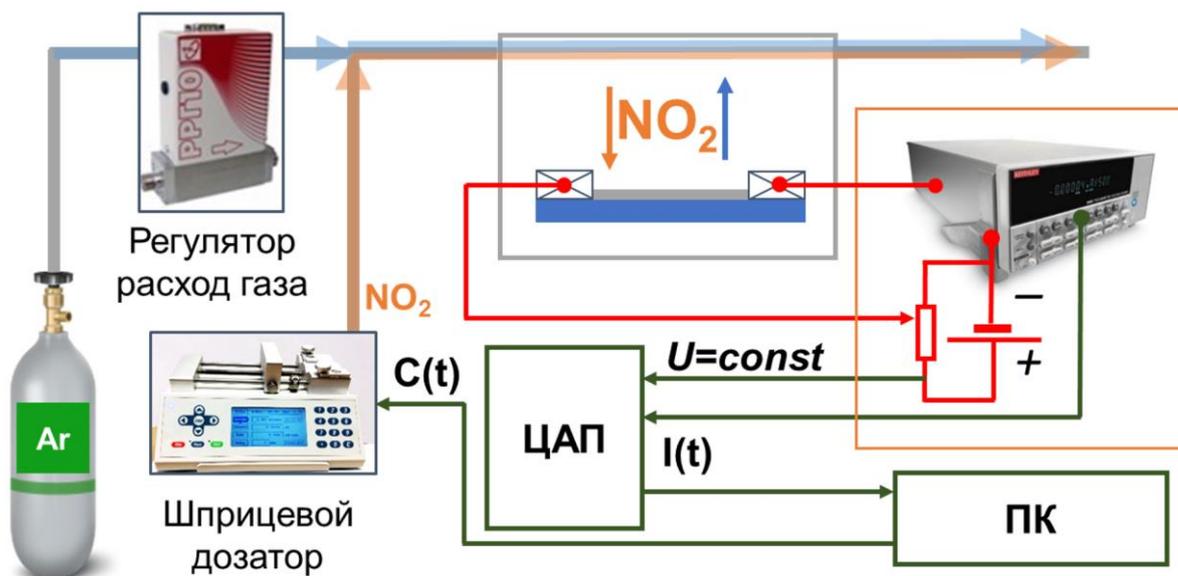


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для измерения сенсорного отклика.

скорость потока в диапазоне от 15 до 200 мл/мин. Во всех экспериментах скорость потока газа 150 мл/мин для обеспечения быстрого замещения газа в реакторе. Анализируемый газ подавался с помощью шприцевого дозатора Chemux T100, позволяющий контролируемо изменять концентрацию подаваемого газа путем изменения скорости потока от 10 до 10000 мкл/мин. Анализируемый образец помещался на теплопроводящую подставку, имеющую тепловой контакт с нагревательным элементом, позволяющим поддерживать температуру образца в интервале от 25 до 240°C. Изменение сопротивления образца проводилось двухконтактным методом с использованием пикоамперметра KEITHLY 6485 при постоянном напряжении от 0,1 до 1,0 В.

Экспериментальная установка разработана старшим научным сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. Гусельниковым А.В.

Стандартный цикл испытаний состоял из трех основных стадий: (1) подача аргона для записи базовой линии, (2) воздействие газовой смесью от 3 до 20 минут для записи электрического отклика, (3) регенерация сенсора посредством продува аргоном в течение 12-50 минут для возвращения его к исходному состоянию. В качестве анализируемых газов использовали диоксид азота (NO_2) или аммиак (NH_3) Концентрация газа варьировалась в диапазоне от 0,1 ppm до 10000 ppm.

Для сравнения результатов сенсорных испытаний использовали дробный метод [167] расчёта отклика, который позволяет получать нормированную и безразмерную величину по формуле (2.4), регенерацию сенсора рассчитывали по формуле (2.5), где R_0 – начальное сопротивление образца при продуве аргоном, R_g – сопротивление образца после взаимодействия с анализируемым газом, R_a – сопротивление сенсорного материала после окончания стадии продува.

$$\text{Относительный отклик } (t) = \frac{R_g - R_0}{R_0} \quad (2.4)$$

$$\text{Регенерация } (t) = \frac{R_g - R_a}{R_g - R_0} \quad (2.5)$$

Для изучения кинетики адсорбции, мы использовали теорию Ленгмюра [182], которая предполагает, что:

- все адсорбционные места одинаковые;
- одно адсорбционное место может адсорбировать только одну молекулу;
- молекулы не взаимодействуют друг с другом.

В данном случае, адсорбцию молекул можно описать, используя следующие уравнения:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot p \cdot (1 - \theta) - k_d \cdot \theta, \quad (2.6)$$

где θ является количеством занятых адсорбционных мест, или поверхностью графена, покрытой молекулами, p – парциальное давление анализируемого газа, k_a и k_d константы скорости адсорбции и десорбции соответственно. Интегрирование выражения (2.6) приводит:

$$\theta(t) = \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_a \cdot p}} \cdot (1 - e^{-(k_a + k_d) \cdot t}). \quad (2.7)$$

Как видно из выражения 2.7, $\theta(t)$ является безразмерной величиной, константы скорости k_a и k_d имеют размерность обратного времени, $\frac{1}{k_a + k_d}$ может быть обозначено как характеристическое время адсорбции τ_a . В наших экспериментах, количество занятых адсорбционных мест с точностью до константы A является относительным откликом $(\Delta R(t)/R)$. Таким образом, выражение 2.7 принимает вид:

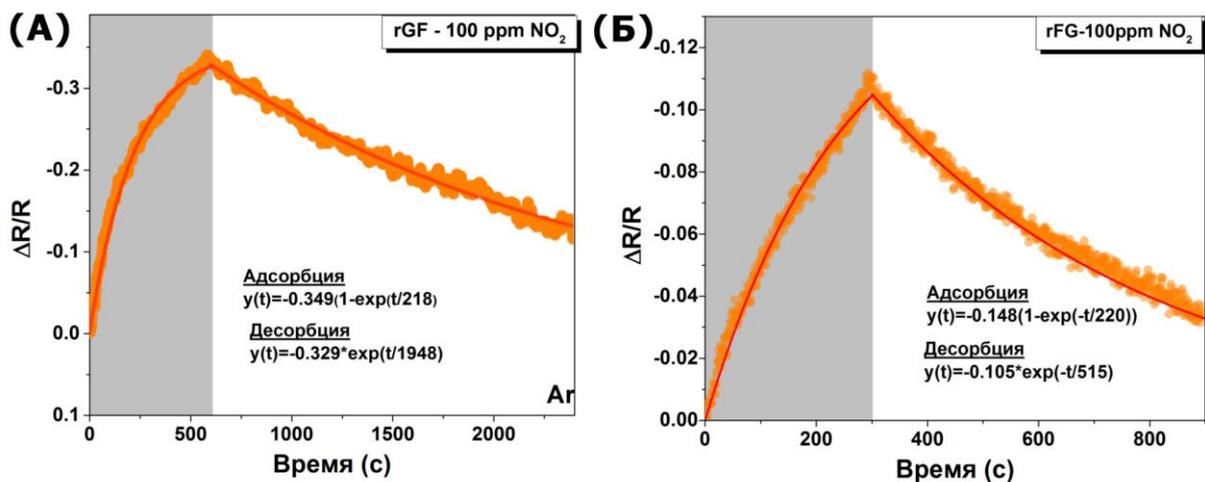


Рис. 6. Примеры аппроксимации экспериментальных кривых отклика rGF сенсора на воздействие 100 ppm NO₂ в течение 10 минут (а) и 3 минут (б). Экспериментальные данные показаны *оранжевым*, а теоретическая кривая – *красным*.

$$\text{Относительный отклик } (t) = a \cdot \frac{1}{1 + \frac{k_d}{k_a \cdot p}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_a}}\right) = A \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_a}}\right). \quad (2.8)$$

Используя подобные преобразования можно получить выражение для десорбции молекул, а регенерация сенсора будет иметь вид:

$$\text{Регенерация } (t) = b \cdot \theta_a(0) \cdot e^{-k_d \cdot t} = B \cdot e^{-\frac{t}{\tau_d}}, \quad (2.9)$$

где $\theta_a(0)$ – число занятых адсорбционных мест до начала регенерации, τ_d – характеристическое время десорбции и B – константа пропорциональности между экспериментальной кривой и выражением описания процесса десорбции. На рис. 14 представлены примеры экспериментальных и расчетных кривых. Используя данный подход, были рассчитаны характерные времена адсорбции (τ_a) и десорбции (τ_d).

2.8. Заключение к главе 2

Во второй главе были описаны методы синтеза исходных химически модифицированных материалов, диспергирования, частичного восстановления и нанесения плёнок для исследования сенсорных свойств. Описаны методики исследования структуры, химического состава и морфологии получаемых материалов, такие как КРС-, ИК-, РФЭС- и NEXAFS-спектроскопии, методики измерения проводимости плёнок и измерения электрического отклика газовых сенсоров.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Влияние степени ковалентной модификации на электрофизические свойства фторированного графена

Используя методику расщепления, описанную в экспериментальной части, были приготовлены дисперсии фторида графита с начальной концентрацией 0,05 мг/мл. Цвет получаемых дисперсий зависит от стехиометрии соединения и изменяется от серого до жёлтого с увеличением содержания фтора в исходных фторидах графита (рис. 7). Дисперсии напыляли на нагретую кремниевую подложку со слоем оксида кремния SiO₂ толщиной 300 нм. При нанесении частиц использовалась маска в форме геометрии Холла (рис. 8 (а)). Полученные плёнки имели толщину от 400 до 50 нм, определение толщины выполнено с использованием СЭМ изображений бокового скола образца (рис. 8 (б)). Увеличение содержания фтора в образце приводит к значительному ослаблению силы взаимодействия между слоями, что в свою очередь улучшает диспергирование материала и увеличивает выход малослойных частиц. Из микрофотографий СЭМ видно (рис. 8 (в, г)), что в выбранных условиях диспергирования, материалы имеют разную степень расщепления, что отражается на размерах получаемых частиц и конечной морфологии плёнок. Частицы фторида графена с небольшим содержанием фтора (до 10% ат.) имеют более плоскую структуру слоёв, в то время как высокое содержание фтора приводит к появлению большого числа складок.

Для того, чтобы оценить химический состав плёнок фторида графена мы использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рис. 9 (а) показывает РФЭС C 1s-спектр фторированного графена (FG) с наибольшей

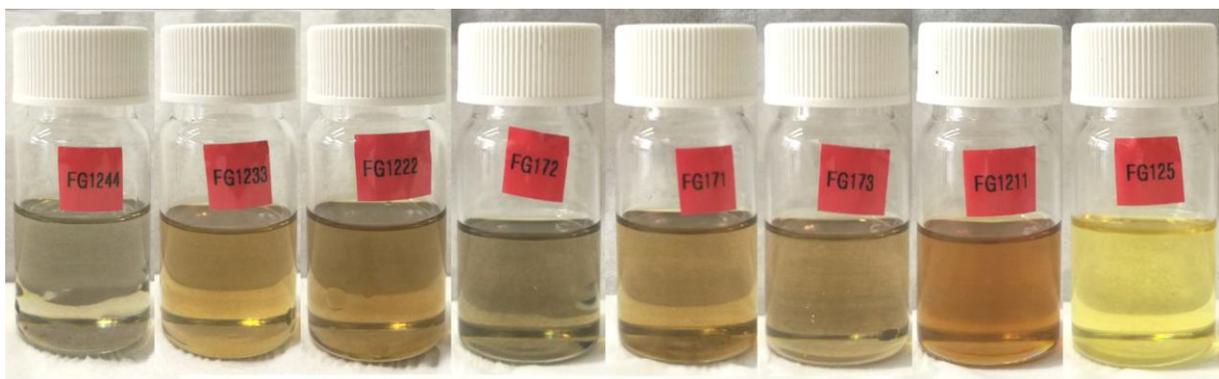


Рис. 7. Стабильные дисперсии фторида графита разной степени фторирования после центрифугирования (1000 об/мин., 30 мин).

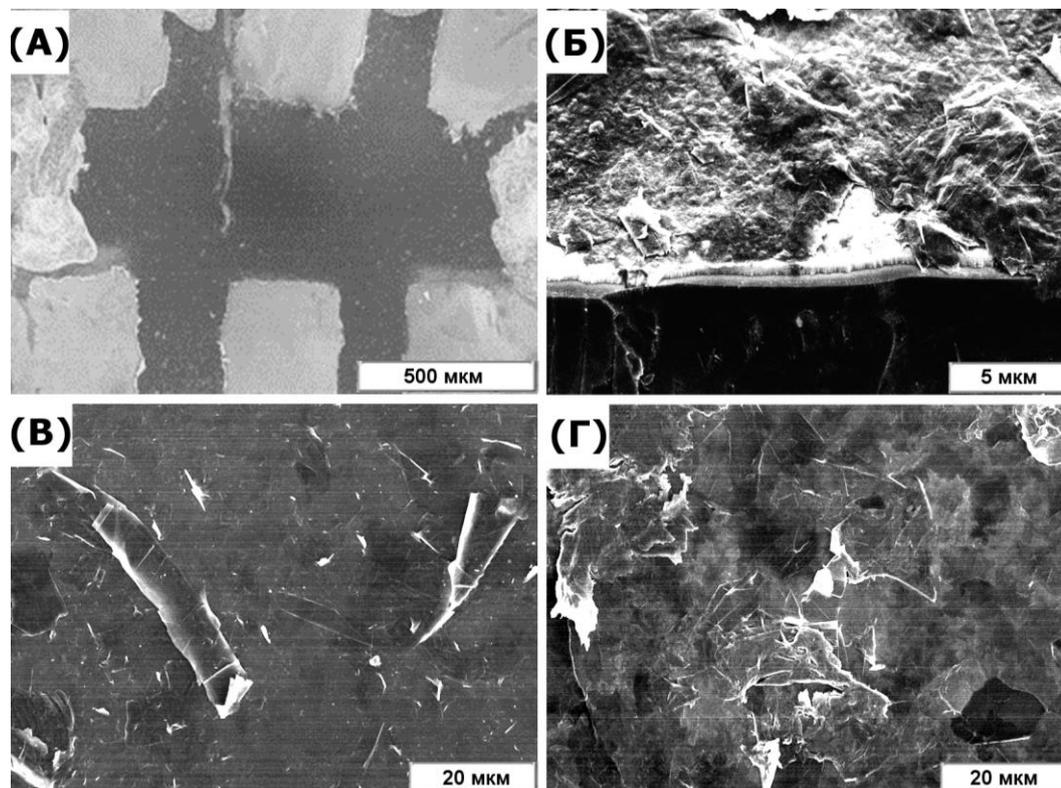


Рис. 8. СЭМ-изображения образца для измерения сопротивления (А), скола образца плёнки фторида графена (Б), плёнки GF с содержанием фтора 4% ат. (В) и 22% ат. (Г)

степенью фторирования. Спектр содержит три основных компонента: sp^2 -гибридизованные атомы углерода при 284,5 эВ (компонент 1); компонент 2 с энергией 285,2 эВ соответствует атомам углерода находящиеся рядом с C–F группами, и компонент 4 при 288 эВ, который соответствует атомам углерода, связанным с атомами фтора [66]. Также в спектре присутствует слабоинтенсивный компонент 3 с энергией связи 286,8 эВ, отвечающий углероду, связанному с кислородсодержащими функциональными группами, которые появляются в процессе расщепления фторида графита и нанесения плёнки. Вставка рис. 9 (а), показывает F 1s-спектр данного образца, которые состоит из одного компонента, что свидетельствует о присутствии одного типа связи атомов фтора с углеродом. Зависимость РФЭС C 1s-спектра плёнок фторида графена от времени синтеза приведена на рис. 9 (б). При увеличении содержания фтора происходит возрастание интенсивности компонентов 2 и 4 в C 1s-спектре и уменьшение графитовой составляющей 1, далее при обсуждении образцы будут названы в соответствии с содержанием фтора (рис. 9 (б)).

КРС-спектроскопия является мощным инструментом для оценки функционализации графена (рис. 9 (в)). В КРС-спектрах образцов FG, полученных при длине волны возбуждающего излучения 488 нм, присутствуют G-линия, характерная для углерод-

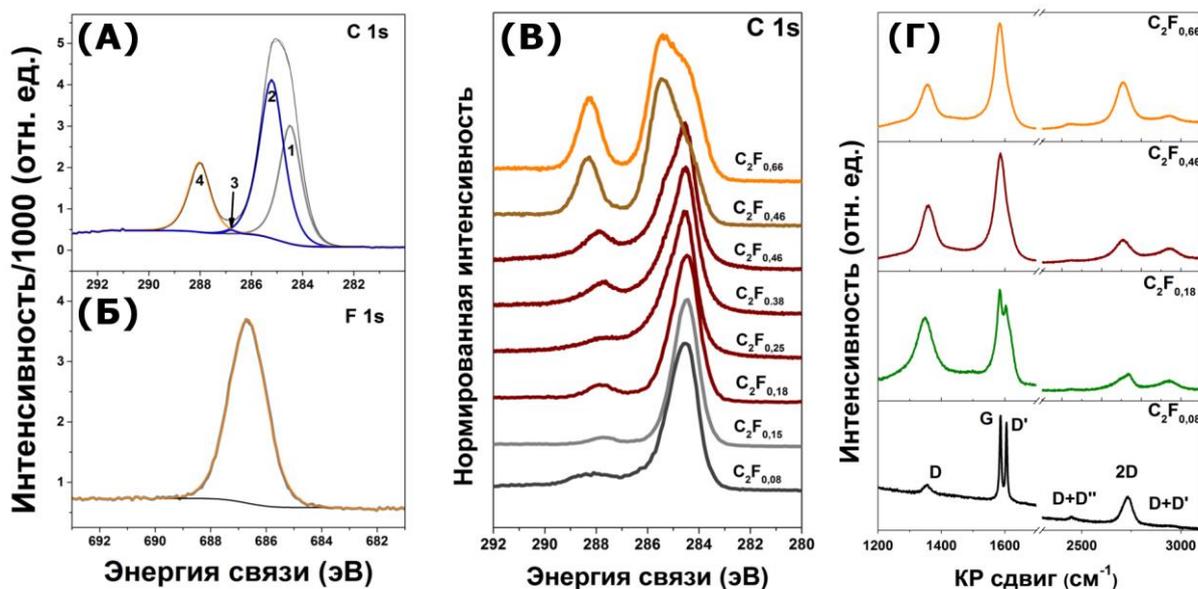


Рис. 9. Разложение РФЭС C 1s-спектра плёнки фторида графита (А). Во вставке приведен F 1s-спектр. Изменение C 1s-спектра образцов фторида графита с увеличением степени фторирования (снизу-вверх) (Б). КРС-спектры плёнок фторированного графена (В).

ных материалов, и дефект-активированные линии (D, D', D+D' и 2D') [169]. D-линия соответствует рассеянию света на структурных дефектах гексагональной графитовой решетки. В случае исследуемых образцов эти дефекты связаны с ковалентным присоединением атомов фтора [119]. Относительная интенсивность этой линии сначала увеличивается при возрастании концентрации фтора, затем происходит значительное уширение линии и уменьшение относительной интенсивности. Линия D', находящаяся при 1580 см^{-1} , также отвечает рассеянию фононов на дефектах, образованных присоединением фтора к плоскости графена. Поведение этого пика в целом сходно с D-пиком, при увеличении концентрации фтора в образце уширяется, а затем сливается с G-пиком. Интенсивность D+D'- и 2D'-линий увеличивается, а интенсивность 2D уменьшается с увеличением содержания атомов фтора. Для образца FG22.0, соответствующему наибольшей степени фторирования интенсивность 2D-пика напротив увеличивается, кроме того позиция сильно сдвинута по сравнению с наименее фторированным образцом ($\sim 2690\text{ см}^{-1}$), что может быть также связано с ковалентным присоединением фтора к базальной плоскости графена.

Структурные изменения, происходящие с увеличением содержания фтора в образцах плёнок фторида графена, можно соотнести с изменением электрических свойств. Вольт-амперные кривые имеют линейный характер для плёнок с концентрацией фтора до 22 ат. % (рис. 10 (а)). Используя формулы (2.3) и (2.4) рассчитано удельное сопротивление плёнок фторида графена. Сопротивление плёнок

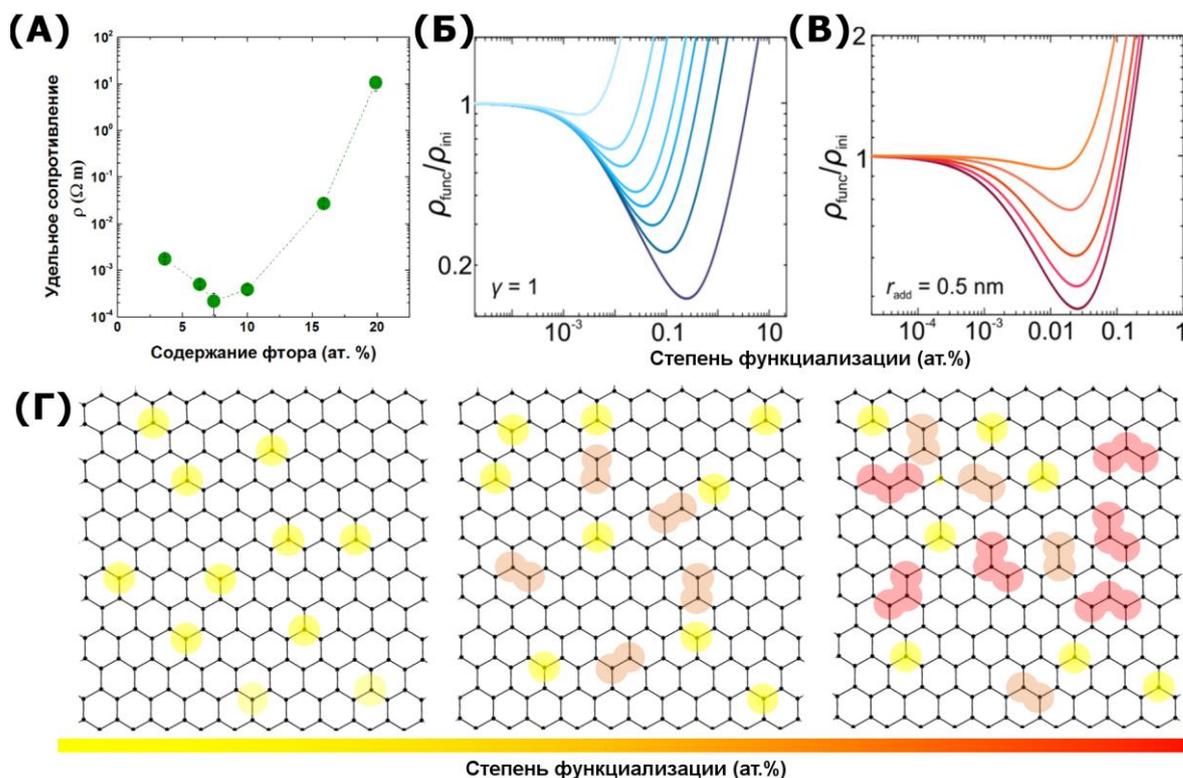


Рис. 10. Зависимость удельного сопротивления образцов плёнок FG от содержания фтора (А). Относительное изменение удельного сопротивления графена с изменением γ и r_{add} соответственно [172] (Б, В). Иллюстрация, показывающая образование кластеров от степени функционализации (Г).

FG имеет двухстадийный характер: на начальном этапе происходит уменьшение сопротивления, а при дальнейшем увеличении концентрации фтора в образце сопротивление начинает возрастать и плёнки FG с содержанием фтора выше 22 ат.% становятся непроводящими (рис. 10 (в)). Наличие минимума в зависимости сопротивления от концентрации функциональных групп не наблюдается для оксида графена, для которого характерно монотонное увеличение сопротивления при увеличении содержания кислорода в образце [170]. Однако, в экспериментальных работах Nakajima и соавторов [171] по исследованию электрических свойств фторированных углеродных нитей наблюдается похожая зависимость сопротивления от содержания фтора в образце.

Для того, чтобы понять причины такого изменения сопротивления от концентрации функциональных групп была использована модель, рассматривающая функционализацию с точки зрения геометрических дефектов и локальной плотности заряда этих групп, разработанная Kolesnik-Gray и соавторами [172]. В данной модели ковалентная модификация рассматривается,

как присоединение функциональных групп, которая приводит к появлению частичного заряда (γe), где γ отвечает за величину заряда, переносимого между функциональной группой и графитовой сеткой. При низких степенях функционализации, когда концентрация функциональных групп (N_{add}) низка, группы присоединяются к монослою равномерно и образование кластеров маловероятно. Агрегация индивидуальных функциональных групп в кластеры связана с волновой функцией распространения. Если волновая функция двух соседних групп пересекается, вероятность образования кластера увеличивается. Предполагая, что размер функциональной группы сравним с размерами элементарной ячейки графена, то каждую функциональную группу можно описать волновой функцией распространения, занимающую круглый участок радиусом r_{add} , который непосредственно связан с волновой функцией распространения. Используя этот подход, фторирование графена можно рассматривать в виде конкурирующих процессов, которые схематически показаны на рис. 10 (г). Увеличение степени функционализации приводит сначала к увеличению индивидуальных C–F связей, до тех пор, пока расстояние между ними не сокращается, после чего происходит образование 2F-кластеров, что вызывает сокращение изолированных групп. Дальнейшее увеличение содержания фтора приводит к формированию 2F-, 3F-, 4F-кластеров т.д. Вероятность образования кластеров на любом этапе функционализации может быть определена используя геометрический подход. Любой кластер вносит вклад в эффективное количество носителей заряда и играет роль их рассеивающего центра. Итоговое влияние ковалентно присоединенных функциональных групп или атомов на рассеивании носителей заряда ожидается намного более сильным по сравнению с 3D-материалами [173]. Учитывая эти факторы можно записать относительное изменение удельного сопротивления 2D монослоя в зависимости от степени функционализации как:

$$\frac{\rho_{func}}{\rho_{ini}} = \frac{l_i^{(0)} \sqrt{n_i}}{l_{tot} \sqrt{n_i + n_{add}}} = \frac{l_i^{(0)} \sqrt{n_i}}{l_{tot} \sqrt{n_i + \gamma N_{add}}} \quad (3.1)$$

где l_{ini} и l_{tot} – начальная и конечная длина свободного пробега, ρ_{ini} и ρ_{func} – удельные сопротивления графена и функционализированного графена соответственно.

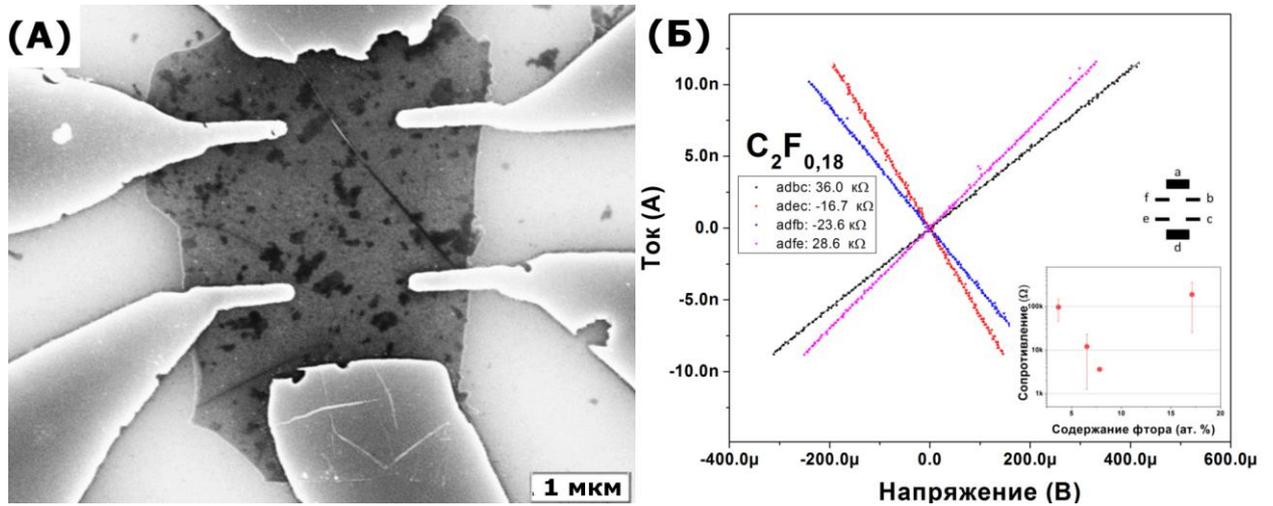


Рис. 11. СЭМ-изображение устройства на основе фторид графена (А), вольт-амперные кривые, полученные на изолированных частицах фторида графена. Во вставке приведена зависимость от содержания фтора (Б).

Анализ формулы 3.1 показывает, что уменьшение удельного сопротивления (ρ) графена происходит в узком диапазоне концентраций гетероатомов и низких концентрациях ($< 10^{-4} \%$) для функциональных групп с высокими значениями γ . Это связано с большим начальным свободным пробегом электрона в графене, который при комнатной температуре достигает 1 мкм [16]. При этом минимальное значение и положение минимума ρ мало чувствительно к l_{mi} при изменении степени функционализации. Уменьшение сопротивления наблюдается в случаях, когда $\gamma \rightarrow 1$ и $r_{add} \rightarrow min$, и в соответствие с рассмотренной моделью характерна для степени фторирования менее 3%. По этой причине для большинства функциональных групп при довольно низких степенях функционализации вклад рассеивания носителей заряда превосходит эффект допирования при ковалентном присоединении функциональных групп и их кластеров. Это согласуется с экспериментальными данными [174-176], которые показывают монотонное увеличение сопротивления при функционализации графена. В случае фторирования графена наблюдается наличие минимума ρ , что свидетельствует о высоком переносе заряд от графеновой плоскости к атому фтора.

Чтобы исключить влияние толщины образца и сопротивления контактов между частицами фторида графена, исследованы электрические свойства изолированных частиц FG. Для электрической характеристики, суспензия FG была нанесена на подложку SiO₂/Si с подготовленными контактными площадками. Используя стандартную электронную литографию, на изолированные частицы малослойного фторида графена были нанесены Ni/Au (5/30 нм) электроды. Рис. 11 (а) показывает СЭМ-микрофотографию готового устройства с нанесенными контактами.

Изолированные частицы фторированного графена также имеют линейные зависимости тока от напряжения, при этом сопротивления на три порядка меньше, чем плёнки FG. (рис. 11 (б)). Однако, зависимость сопротивления от содержания фтора имеет аналогичное поведение (см. вставку рис. 11 (б)). Результаты на изолированных частицах и плёнках фторида графена демонстрируют, что полученная зависимость не обусловлена контактами между частицами, а определяется структурными изменениями, происходящими при ковалентном присоединении фтора.

3.2. Влияние морфологии и дефектности на сенсорные свойства графеновых материалов

3.2.1. Сенсорные свойства поверхности фторированного высокоориентированного графита низкоэнергетическим электронным пучком

Согласно литературным данным, фторид графита C_2F является изолятором с шириной запрещённой зоны около 2,5 эВ [66]. В работах Witner и соавторов описан

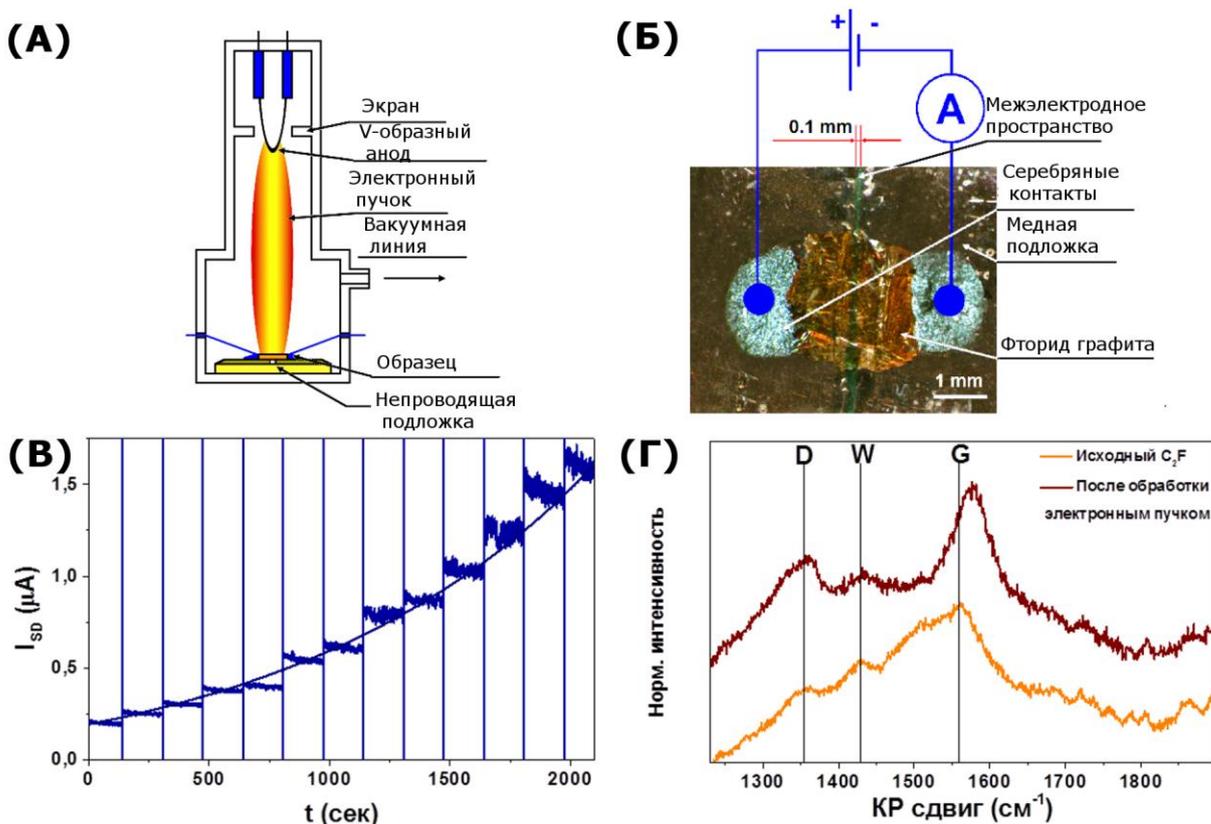


Рис. 12. Схема электронной пушки с горячим катодом (А). Оптическое изображение образца фторида графита до восстановления, присоединенного к подложке для измерения проводимости образца, синим цветом показана электрическая схема измерений (Б). Зависимость тока цепи от времени восстановления электронным пучком, горизонтальные линии показывают моменты времени работы электронной пушки (В). КРС-спектры фторида графита до и после восстановления электронным пучком (Г).

способ восстановления поверхности фторида графита электронным пучком [177]. Восстановление электронным пучком позволяет получать поверхность, не модифицированную функциональными группами, что зачастую случается при использовании химического восстановления. Кроме того, такой метод восстановления позволяет добиваться локального восстановления фторида графита как по глубине, так и по площади. В настоящей работе использована экспериментальная установка, изображённая на рис. 12 (а), средняя энергия электронов составляла 500 эВ. В качестве катода использована вольфрамовая нить, ток нагрева катода составлял 1 А при ускоряющем напряжении 500 В, давление в камере составляло $\sim 10^{-6}$ мбар.

Для получения восстановленной области заданной геометрии использовали титановый экран с регулируемой диафрагмой. Образец фторида графита был зафиксирован на медной подложке размером $5 \times 5 \text{ мм}^2$ с непроводящим каналом размером 100 мкм (рис. 12 (б)). Поверхность фторида графита была соединена с медной подложкой серебряным клеем для обеспечения более стабильного контакта. Образец протестирован на наличие утечек тока и помещён в камеру с электронным пучком. Восстановление происходило посредством ста циклов облучения образца фторида графита. Каждый цикл облучения представлял собой облучение электронами в течение 20 сек, после чего проводили контроль тока, проходящего через восстановленную поверхность образца при постоянном напряжении равном 1 В. Изменение тока в процессе 13 последовательных циклов восстановления показаны на рис. 12 (в). Начальное сопротивление фторида графита состава C_2F обычно составляет порядка нескольких десятков $\text{Г}\Omega$, в процессе восстановления сопротивление уменьшилось до $650 \text{ к}\Omega/\square$.

КРС-спектр фторида графита содержит три основных пика в диапазоне $1200\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$ (рис. 12 (г)). Спектр C_2F до восстановления содержит широкую G-линию при 1560 см^{-1} , которая относится к колебаниям C–C связей. Существенный сдвиг G-линии по сравнению с графитом (1580 см^{-1}) и отсутствие 2D-линии говорит о небольших характерных размерах графеновых областей во фториде графита [178, 179]. Рассеивание дефектами, образованными sp^3 -гибридизованными атомами углерода, связанного с атомами фтора, приводит к проявлению D-моды при 1352 см^{-1} . Также спектр содержит дополнительную линию при 1428 см^{-1} , связанную с наличием граничных атомов углерода между фторированными областями и sp^2 -

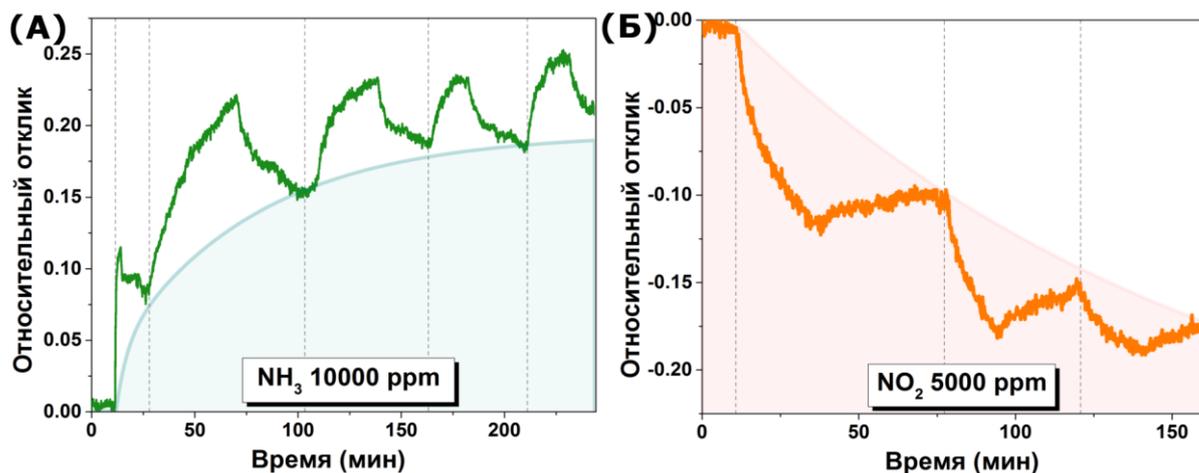


Рис. 13. Отклик сенсора на воздействие 10000 ppm аммиака (А) и 5000 ppm диоксида азота (Б).

гибридизованными углеродными доменами [66]. После восстановления электронным пучком КРС-спектр изменяется существенно: G-мода смещается ближе к положению характерной для графита, линии становятся более выраженными и отношение I_D/I_G существенно уменьшается, что подтверждает уменьшение количества фтора. Линия при 1428 см^{-1} сохраняет своё положение, что может быть вызвано вкладом сигнала слоёв фторида графита (см. рис. 12 (г)).

Измерения сенсорных свойств поверхности фторированного графита, восстановленного электронным ударом, проводилось на установке измерения сенсорных свойств, описанной в главе 2. При исследовании сенсорных свойств полученных материалов были использованы две газовые смеси, содержащие 10000 ppm (1%) аммиака и 5000 ppm (0,5%) диоксида азота, разбавленные в чистом аргоне для исключения влияния других газов на электрический отклик. На рис. 13 приведены экспериментальные кривые изменения сопротивления на циклическое воздействие аналитов, при воздействии NH_3 происходит увеличение сопротивления, а при воздействии NO_2 – уменьшение сопротивления, что согласуется с механизмом электрического отклика для графеновых материалов. Для оценки сенсорного отклика и регенерации были использованы уравнения (2.4) и (2.5). Материал показал относительный отклик равный 11,2 и 12,4% в первом цикле воздействия NH_3 и NO_2 соответственно. В обоих случаях происходит уменьшение относительного отклика и неполная регенерация при цикловании, что свидетельствует о накоплении аналита в межслоевом пространстве, которое показано синими сплошными линиями на экспериментальной кривой (рис. 13). Регенерация, напротив, увеличивается от цикла к циклу и достигает 80% в последнем. Такое поведение сенсора указывает

на восстановление нескольких поверхностных слоёв в процессе обработки электронным пучком [180].

3.2.2. Сенсорные свойства плёнок из термически расширенного фторированного графита

Восстановления производных графита также возможно добиться путем термического расщепления, которое сопровождается удалением функциональных групп, восстановлением системы и образованием вакансионных дефектов. Термическое расщепление фторида графита осуществлялось в вертикальном кварцевом реакторе при температурах 600, 700 и 800°C. Температура была выбрана на основе данных ДТА интеркалированных соединений фторида графита с бромом [181, 182]. Реактор был предварительно разогрет до заданной температуры, после чего образцы быстро помещались в горячую зону, где они разлагались со вспышкой. Вспышка происходит из-за быстрого увеличения давления интеркалированных молекул Br_2 и газообразных углеводородов, которые образуются в результате разложения матрицы C_2F и являются побочными продуктами реакции [118]. Более подробно методика синтеза описана в разделе 2.2. Получаемый малослойный графен (**FLG**) представляет собой чёрный порошок с низкой насыпной плотностью (рис. 14 (б)). В соответствие с температурой эксфолиации, полученные образцы были названы FLG600, FLG700 и FLG 800 соответственно. Образцы плёнок на целлюлозном фильтре получали по методике, описанной в экспериментальной части (рис. 14 (в)).

На рис. 15 (а) и (б) приведено сравнение ПЭМ изображений образцов, полученных при температурах 600 и 800°C. Образцы состоят из прозрачных измятых

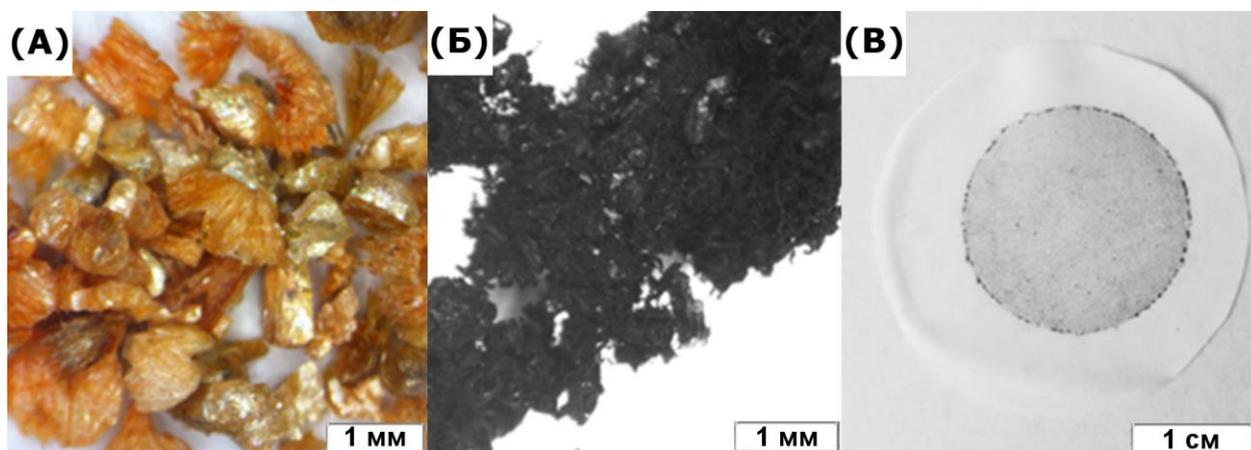


Рис. 14. Оптические фотографии частиц интеркалированного соединения фторида графита с бромом (А), порошка малослойного графена (Б) и тонкой плёнки FLG на целлюлозной мембране (В).

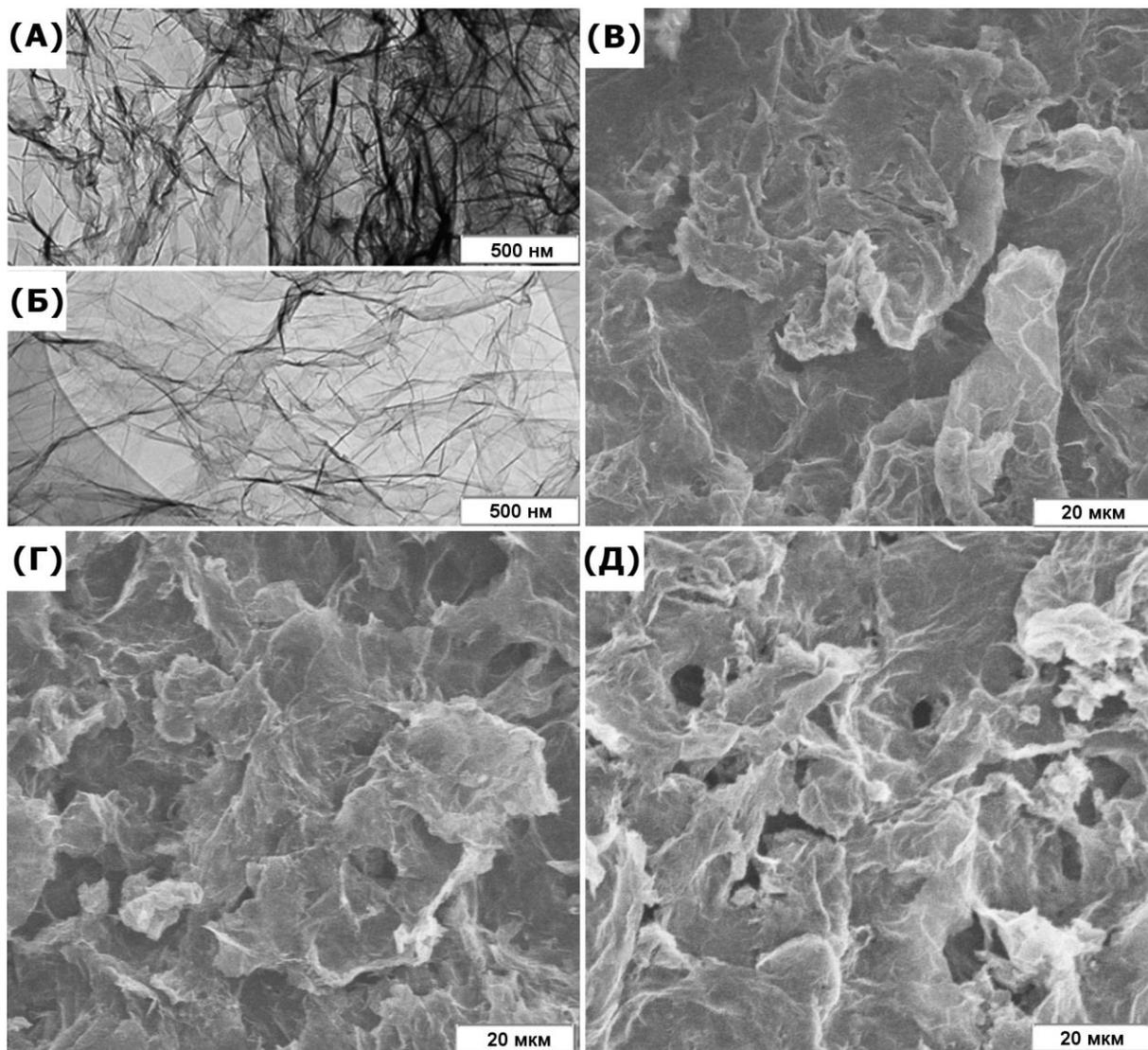


Рис. 15. ПЭМ-изображения образцов малослойного графена, полученного термическим расширением фторида графита при температурах 600°C (А) и 800°C (Б). Микрофотографии СЭМ поверхности образцов FLG600, FLG700 и FLG800 соответственно (В-Д).

графеновых слоёв. Образец FLG600 имеют более сильный контраст, что указывает на большее количество графеновых слоёв. Такие толстые листки графена являются менее подверженными механическому воздействию, поэтому получаемые плёнки FLG600 имеют более равномерную и плоскую морфологию (рис. 15 (в)). Шероховатость плёнок значительно увеличивается с температурой эксфолиации из-за большей гибкости малослойных графенов. Размеры частиц FLG800 являются наименьшими, в результате чего получаются более пористые плёнки (рис. 15 (г, д)). На основании данных низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) мы оценили степень расщепления графита в образцах FLG. Закономерности, прослеживаемые по данным ПЭМ, хорошо согласуются со значениями удельной поверхности по БЭТ, полученные из данных изотерм

Элементный состав (ат.%) исходного FG и образцов малослойного графена, полученных при 600°C (FLG600) и 800°C (FLG800)

| Образец | C | F | Br | O |
|---------|------|------|-----|-----|
| FG | 67,1 | 29,5 | 1,8 | 1,6 |
| FLG600 | 95,8 | 2,7 | 0,1 | 1,3 |
| FLG800 | 96,5 | 1,9 | 0,5 | 1,2 |

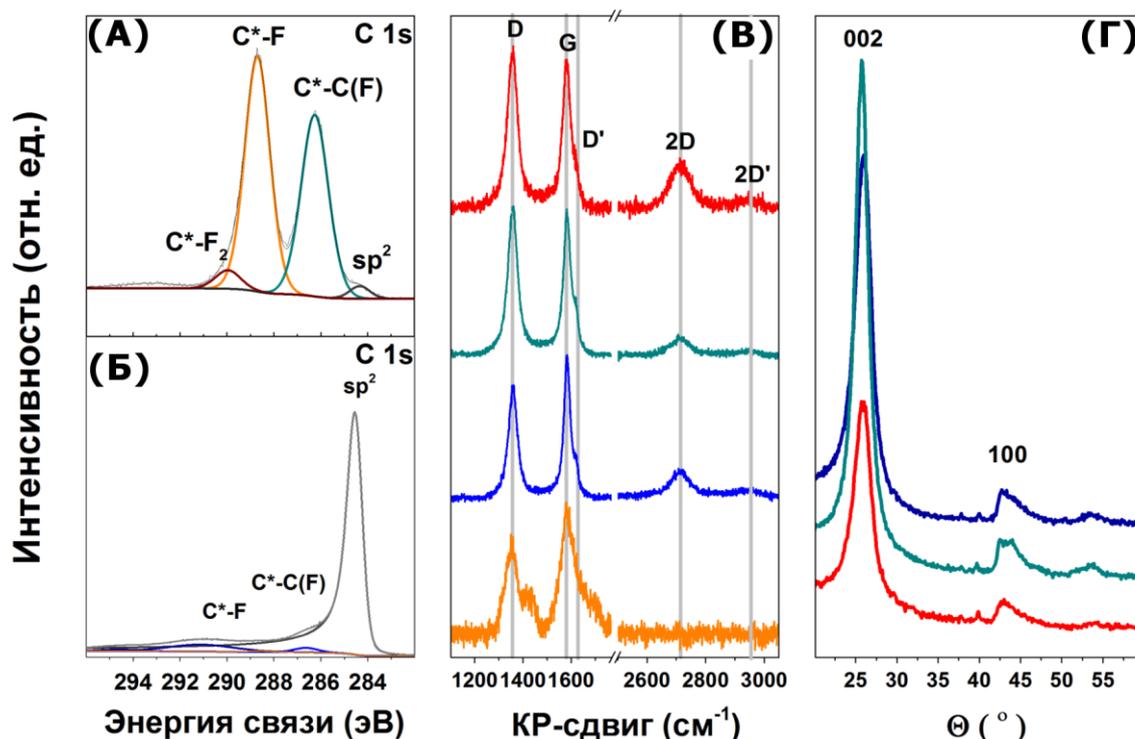


Рис. 16. Состав и структура. РФЭС C 1s-спектр исходного образца FG до термического расщепления (А) и образца FLG600 (Б). КРС-спектр FG и термически расширенных продуктов, полученных при температурах 600, 700 и 800°C. Спектры приведены после вычитания флуоресцентного фона (В). Дифрактограммы образцов малослойных графенов, полученных при 600-800°C (Г).

адсорбции азота, которые равны 240, 280 и 380 м²·г⁻¹, для образцов FLG600, FLG700 и FLG800, соответственно. Учитывая, что теоретическое значение удельной поверхности графена (2630 м²·г⁻¹), количество слоёв в стопке образцов FLG равно ~ 11 и ~ 6 для образцов FLG600 и FLG800.

Изменение химического состава фторида графита после термической эксфолиации в условиях температурного быстрого нагрева до высокой температуры были исследованы методом РФЭС. Рассчитанные концентрации элементов на поверхности плёнки исходного фторида графита и образцов малослойного графена,

полученных при температурах 600 и 800°C, представлены в табл. 4. Увеличение температуры разложения от 600 до 800°C фторида графита не приводит к существенному изменению состава получаемых малослойных графенов. Стоит отметить, что термическое расщепление происходит на воздухе, однако, содержание кислорода в продуктах реакции увеличивается несущественно по сравнению с исходными продуктами. Поскольку давление, возникающее в реакторе в процессе реакции из-за быстрого высвобождения брома и фторсодержащих углеводородов, приводит к вытеснению кислорода из реактора, что исключает возможность окисления образцов. Разорванные связи, образующиеся в результате отрыва атомов фтора вместе с атомами углеродом, вступают в реакцию со фтором [119] или другими компонентами.

РФЭС C 1s-спектр исходного фторида графита (рис. 16 (а)) содержит два основных компонента при 288,7 и 286,3 эВ, отвечающих атомам углерода, связанным с атомами фтора (компонент C*–F) и атомам углерода, находящимся в непосредственной близости к первым (компонент C*–C(F)) соответственно [66]. Кроме того, в спектре содержатся менее интенсивные линии: низкоэнергетический компонент (284,5 эВ), отвечающий sp^2 -гибридизованному углероду, который не вступил в реакцию с фторирующим реагентом, и высокоэнергетический компонент (290 эВ), соответствующий атомам углерода, связанным с двумя атомами фтора (C*–F₂). Для сравнения приведен РФЭС C 1s-спектр образца FLG600, спектр имеет ассиметричный пик характерный для sp^2 -атомов углерода и малоинтенсивные пики, соответствующие карбоксильным группам и остаточному содержанию C–F групп [183].

Изменение структуры материалов показано методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа (рис. 16 (в, г)). КРС-спектр фторида графита содержит две высокоинтенсивных линии D и G, которые характерны для углеродных материалов. D-мода при $\sim 1355 \text{ см}^{-1}$ и G-мода при $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ соответствует A_{1g} и E_{2g}-колебаниям графитовой решетки соответственно [184]. Это подтверждает наличие сопряжённых C–C связей и присутствие структурных дефектов, которые в данном случае являются sp^3 -гибридизованными атомами углерода, связанными с атомами фтора. Линия при $\sim 1430 \text{ см}^{-1}$ связана с искажениями связей на границе между графитовыми sp^2 -регионами и фторированными sp^3 -регионами [66]. Отсутствие полос рассеяния

второго порядка мы связываем с сильным ослаблением углерод–углеродных связей по сравнению с графитовыми, а также с высокой разупорядоченностью структуры фторграфеновых слоёв [185]. КРС-спектр продуктов термоллиза значительно отличается от спектра исходного материала (рис. 16 (в)). Было отмечено отсутствие в спектре линии на 1430 см^{-1} , а также появление полос рассеяния второго порядка 2D и 2D' на 2715 и 2940 см^{-1} соответственно. Данные свидетельствуют о дефторировании исходного материала, при этом существенного изменения относительной интенсивности D-моды не происходит. Для объяснения этого факта мы проследили изменение D'-моды (1622 см^{-1}), которая также отвечает рассеянию света на дефектах [186, 187]. Eeckmann и соавторы [178] показали, что эта линия сильно зависит от типа дефектов в решетке графена. Ими было предложено использовать отношение D- и D'-линий для определения преобладающего типа дефектов. Проведя анализ спектров функционализированного и дефектного графена, они показали, что при $I_D/I_{D'} \sim 13$ преобладают sp^3 -дефекты, а при $I_D/I_{D'} \sim 7$ – вакансионные дефекты. Для образцов FLG, $I_D/I_{D'}$ отношение составляет примерно 9, что говорит о преобладании вакансионных дефектов. В процессе термической обработки происходит не только расщепление материала, но и удаление атомов углерода из графитовой решетки вместе с атомами фтора. Таким образом, наиболее вероятной причиной увеличения D-моды в спектре FLG является образование вакансии в структуре. Также это подтверждается РФЭС-измерениями, поскольку содержание фтора в образце уменьшается с 27 ат.% до 2-3 ат.%.

По данным КРС-спектроскопии оценены средние значения (L_a) бездефектных областей графена образцов FLG с использованием формулы:

$$L_a = \frac{2,4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda_{laser}^4}{I_D/I_G}. \quad (3.2)$$

Полученные значения составили 15,6, 12,4 и 12,6 нм для образцов FLG600, FLG700 и FLG800, соответственно. Данные показывают, что при более низких температурах термоллиза происходит отщепление фтора, в то время как при высоких удаление вместе с атомами углерода, в связи с чем происходит образование вакансионных дефектов в графитовой сетке. Концентрация дефектов в слое графена увеличивается с увеличением температуры разложения фторида графита.

Для оценки количества слоёв в стопке мы использовали позицию и форму 2D-моды [188]. 2D-мода КРС-спектра образцов FLG имеет относительно высокую

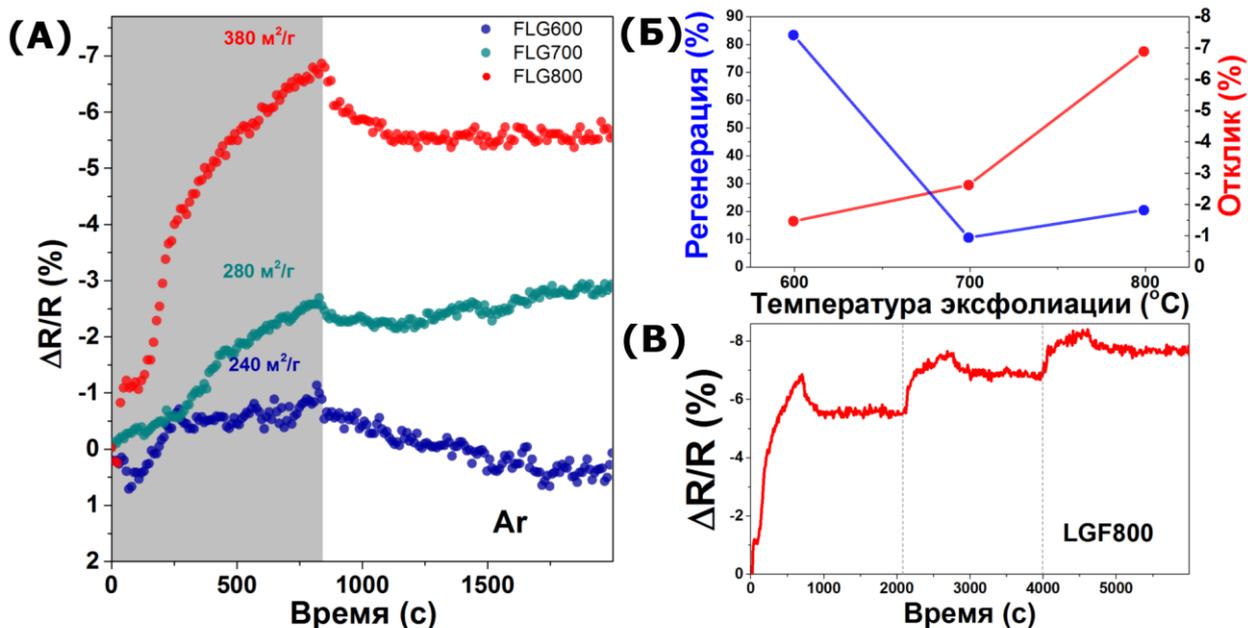


Рис. 17. Относительный отклик сенсоров на основе малослойных графенов по отношению к 1000 ppm NO₂ при комнатной температуре и атмосферном давлении (А). Сравнение относительного отклика и регенерации материалов, полученных при разных температурах (Б). Три последовательных цикла воздействия NO₂ на сенсор FLG800 (В).

интенсивность и находится на 2712-2714 см⁻¹. Опираясь на литературные данные, это соответствуют графеновым материалам, содержащим менее 10 слоёв. Однако, позиция 2D-моды в спектре мало изменяется в серии образцов, полученных при разной температуре (рис. 16 (в)), что не согласуется с данными адсорбции БЭТ, по которой удельная поверхность отличается почти в 1,5 раза. Мы связываем это несогласие данных с рестекингом графеновых слоёв при фильтровании плёнок.

Данные рентгеновской дифрактометрии подтверждают данные КРС-спектроскопии. Рентгенограммы образцов малослойных графенов в диапазоне от 10-50° содержат узкий рефлекс, соответствующий (002) плоскости графита. Для образца FLG800 данный рефлекс значительно более узкий и менее интенсивный (рис. 16 (г)). Используя значение позиции и полуширины (FWHM) рефлекса, мы определили межплоскостное расстояние и количество слоёв. Межплоскостное расстояние (d) для образцов FLG600 и FLG800 составило 3,44 и 3,46Å, соответственно. Используя формулу $N = (L_c + d)/d$, мы оценили количество слоёв в стопке, где L_c высота стопки, которая рассчитывается по формуле Шеррера исходя из полуширины пика (002). Количество слоёв увеличивается от 11 до 9 при увеличении температуры эксфолиации. Стоит отметить, что при измерении дифрактограммы, для закрепления материала его впрессовывали в кварцевую кювету. Измерения, проведенные в кварцевом капилляре, дают число слоёв равное 5 для образца FLG800 [107].

Сенсорные свойства полученных плёнок были оценены по изменению сопротивления образца на воздействии NO_2 при приложенном на образец напряжении 0,5 В. Начальное сопротивление (R_0) равнялось 500, 350 и 860 Ω/\square для образцов FLG600, FLG700 и FLG800 соответственно. Наибольшее значение сопротивления для FLG800 может быть связано с более слабым контактом между частицами плёнки. Рис. 17 (а) показывает относительный отклик FLG-сенсоров при воздействии газовой смеси, содержащей 1000 ppm NO_2 при комнатной температуре. Все материалы показали уменьшение сопротивления при абсорбции NO_2 , что согласуется с переносом заряда от графена на адсорбированную молекулу NO_2 [98]. Плёнка FLG600 показывает насыщенный отклик при 12 минутах воздействия анализируемого газа, в то время как другие два образца имеют ненасыщенный отклик за установленное время отклика. Стабилизация сопротивления связана с достижением равновесия адсорбции/десорбции молекул диоксида азота на поверхности плёнки, которое достигается быстрее для образца FLG600, имеющего плоскую структуру листков графена, меньшую шероховатость и менее доступные для диффузии газов поры (рис. 15 (в)). Значение относительного отклика и регенерации в зависимости от температуры расщепления фторида графита представлены на рис. 17 (б). Плёнка FLG600 наименьшее значение относительного отклика, равное 1,1%, что в 2 и 6 раз меньше, чем значения для плёнок FLG700 и FLG800 соответственно. Увеличение относительного отклика плёнок FLG, напрямую зависящее от адсорбционной ёмкости материала, полученных при высокой температуре, может быть связано с увеличением дефектности материалов. Однако более слабая регенерация к начальному состоянию при продуве аргоном свидетельствует о более развитой системе пор, возникающей при высокой температуре эксфолиации [189]. В процессе взаимодействия молекулы газа могут проникать вглубь плёнки, а их десорбция будет затруднена и не будет достигаться полная регенерация при продуве аргоном. На основании СЭМ микрофотографий можно предположить, что образцы плёнок FLG800 и FLG700 имеют более развитую систему пор, чем плёнки FLG600 (рис. 15 (г, д)). А поскольку образец FLG800 имеет больший размер пор и большую доступность для адсорбции, то он имеет несколько лучшую регенерацию, чем образец FLG700.

Три последовательных цикла воздействия газовой смесью с содержанием NO_2 1000 ppm на сенсор FLG800 показаны на рис. 17 (в). Видно, что время необходимое для насыщения сенсора уменьшается от цикла к циклу. В каждом цикле происходит

насыщение пор анализируемыми молекулами, что обеспечивает большую регенерацию в каждом последующем цикле. Хотя чувствительность материалов невысока, полученные данные показывают, насколько сильно структурные характеристики влияют на электрический отклик сенсора. Оптимизация условий синтеза для получения более дефектных и малослойных продуктов может увеличить чувствительность FLG-сенсоров.

3.2.3. Сенсорные свойства плёнок из термически восстановленного оксида графена

Для более детального исследования влияния морфологии частиц на сенсорные свойства графена были получены образцы плоского (**f-FLG**) и изогнутого (**w-FLG**) графена, используя одинаковые методики окисления и последующего термического восстановления, но различные прекурсоры. Такой подход позволяет получить образцы восстановленного оксида графена с одинаковым функциональным составом. Опираясь на предыдущие исследования натуральный графит может быть модифицирован путем механического воздействия в шаровой мельнице с образованием частиц меньшего размера и изогнутой структурой [190, 191].

По литературным данным, механическая обработка графита приводит увеличению степени разупорядоченности графитовой структуры и уменьшению латеральных размеров графитовых зерен [192]. Дифрактограммы оксида графита и продуктов термического восстановления приведены на рис. 18 (а). Положение рефлекса 002 для оксида графита составляет $10,75^\circ$, что говорит об увеличении межплоскостного расстояния за счет одновременного влияния интеркаляции и окисления [193, 194]. После термического восстановления на дифрактограммах наблюдаются широкие малоинтенсивные пики при 24 и 25° , соответствующие эксфолиации оксидов графита в малослойные графены в условиях термического расширения [194, 195]. Адсорбция-десорбция азота показывает большие значения удельной поверхности получаемых материалов, равные 358 и $648 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, для f-FLG и w-FLG соответственно. Учитывая положение пиков и полуширину рефлексов, количество слоёв в данных материалах составляет ~ 6 и ~ 4 соответственно. Данные ПЭМ подтверждают различия в морфологии частиц, w-FLG имеет изогнутую структуру, в результате чего обеспечивается такая высокая по сравнению с f-FLG удельная поверхность (см. рис. 18 (в и г)). КРС-спектроскопия показывает, что эти графеновые материалы имеют одинаковую плотность дефектов (рис. 18 (б)).

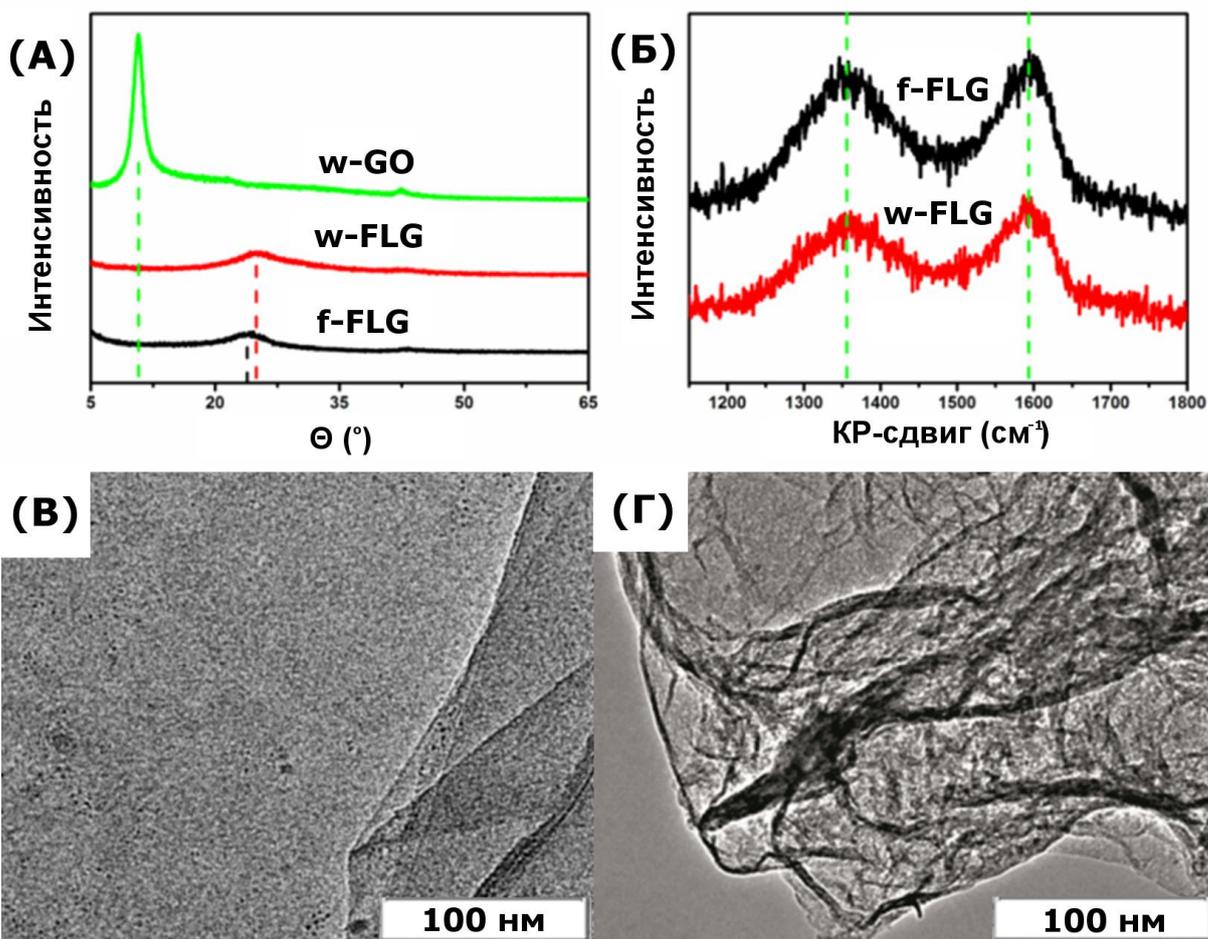


Рис. 18. Структурная характеристика материала. Дифрактограммы исходного складчатого оксида графита, и продуктов термализации GO (А), сравнение КРС-спектров (Б) и ПЭМ-изображения высокого разрешения продуктов термализации оксида графена f-FLG (В) и w-FLG (Г).

КРС-спектры в диапазоне от 1000 до 2000 см⁻¹ содержат два широких пика. D-пик (1380 см⁻¹) соответствует рассеянию фононов на дефектах в гексагональной структуре графена, и G-пик (1540 см⁻¹) отвечает колебаниям кристаллической решётки в плоскости графена. Отношения интенсивностей I_D/I_G равно ~ 1.1 для обоих образцов. РФЭС-спектроскопия показывает, что концентрация кислорода в обоих образцах изменилась от 30 до 15 ат.% вне зависимости от способа предварительной обработки графита.

Рис. 19 (а) показывает сенсорный отклик плёнок f-FLG и w-FLG. Относительный отклик w-FLG имеет примерно в три раза большую интенсивность (35%) по сравнению с откликом f-FLG (10%) при воздействии 10000 ppm аммиака. После продува чистым аргоном в течение 15 минут происходит регенерация сенсора w-FLG в каждом цикле не менее 85%, однако f-FLG сенсор имеет регенерацию менее 40% за тот же самый промежуток времени. В этом случае, различие в сенсорных свойствах можно отнести

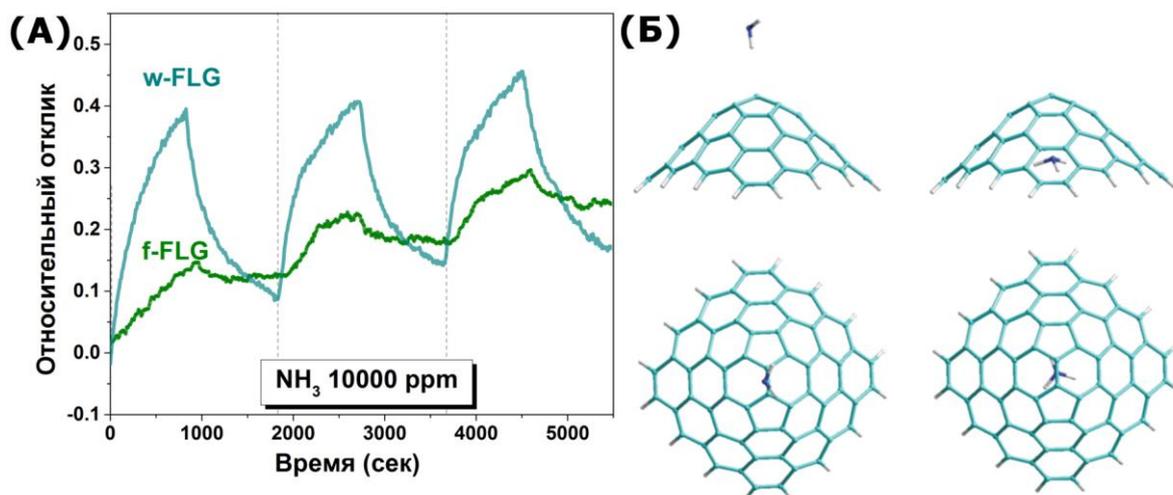


Рис. 19. Сравнение сенсорного отклика образцов w-FLG и f-FLG на воздействие 10000 ppm аммиака (А). Вид сбоку (верхний) и вид сверху (нижний) наиболее энергетически выгодных конфигураций молекулы NH₃ на внешней и внутренней стороне графенового фрагмента (левая и правая панель) (Б).

к морфологическим особенностям w-FLG, так как он имеет почти вдвое большую удельную площадь поверхности f-FLG, при этом функциональный состав и количество дефектов почти одинаково для обоих материалов.

Для подтверждения экспериментальных результатов были проведено DFT моделирование адсорбции аммиака на поверхности плоского листа графена и изогнутого листка графена. Модель изогнутого листка графена построена посредством замещения одного гексагона на пентагон в центральной области модели, в результате чего получаемые структуры представляют собой топологические дефекты. Адсорбция молекул NH₃ была изучена на обеих поверхностях полученной структуры. Рис. 19 (б) показывает наиболее термодинамически предпочтительные конфигурации адсорбированных молекул на поверхности. В случае выпуклой структуры молекула NH₃ взаимодействует с поверхностью графена атомом водорода (рис. 19 (б), правая панель) также, как и в случае взаимодействия с плоским фрагментом. Рассчитанные энергии адсорбции составили -0,10 эВ для первой модели и -0,17 эВ для последней. В случае адсорбции на обратной стороне (рис. 19 (б)) молекула NH₃ расположена атомом азота к графеновой сетке, при этом энергия взаимодействия составила -0,31 эВ. Моделирование показывает, что изогнутая структура обеспечивает более специфичные взаимодействия между графеном и молекулой NH₃ [196].

Несмотря на большую энергию взаимодействия, сенсор на основе складчатого графена показывает намного более легкую десорбцию, которая была оценена

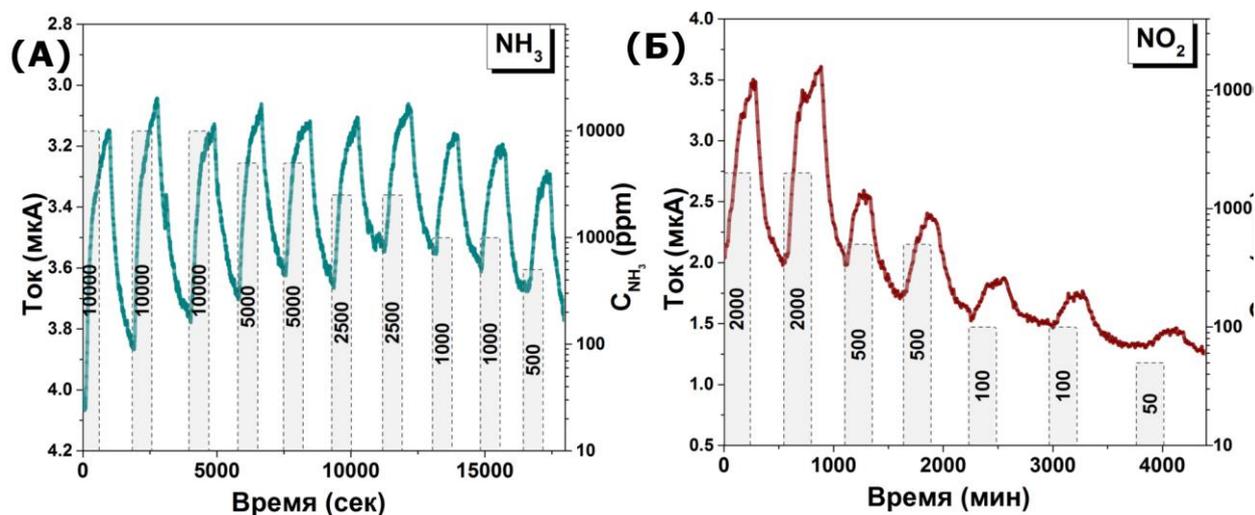


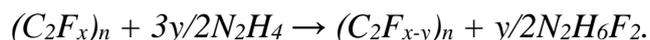
Рис. 20. Сенсорные свойства материала w-FLG на воздействие разных концентраций аммиака (А) и диоксида азота (Б).

по экспериментальной кривой на стадии регенерации сенсора. Характерное время адсорбции составило 400 сек для образца w-FLG, в то время как десорбция для образца f-FLG описывается двумя составляющими с характерными временами 650 и 1200 секунд, что соответствует десорбции с поверхности графена и десорбции молекул, находящихся между листками графена соответственно. Напротив, пористая структура w-FLG обеспечивает более быструю диффузию адсорбированных молекул, таким образом ускоряя десорбцию. В силу большого различия между временами десорбции для образцов f-FLG и w-FLG, регенерация сенсоров в токе чистого аргона в течение 20 минут составила 10 и 80%, соответственно. Сенсор на основе w-FLG показал более хорошие сенсорные характеристики при воздействии молекул газовой фазы и был протестирован на различное содержание анализа в газовой смеси (рис. 28 (а, б)). При уменьшении концентрации анализируемого газа происходит уменьшение величины относительного отклика. Зависимость относительного отклика от концентрации имеет линейный характер в интервале концентраций от 500 до 10000 ppm для аммиака и от 50 до 1000 ppm для диоксида азота, при более высоких концентрациях наблюдается насыщение адсорбционных мест. Кроме того, при концентрации NO_2 менее 500 ppm наблюдается полная его десорбция на стадии регенерации сенсора.

3.3. Влияние функционального состава на сенсорные свойства графена

3.3.1. Сенсорные свойства химически восстановленного фторида графита.

Для формирования проводящего слоя на поверхности фторида графита можно использовать восстановление при помощи химических реагентов в газовой фазе. Такой способ позволяют изменять степень восстановления поверхности путем изменения его параметров. В качестве восстанавливающего агента был выбран гидразин моногидрат ($N_2H_4 \cdot H_2O$), реакция происходила по следующей схеме:



При увеличении времени восстановления происходит экспоненциальный рост сопротивления образца фторида графита более чем на 3 порядка величины за время восстановления 30 мин (см. рис. 22 (а)). РФЭС-спектры были получены при энергии возбуждения 1486 эВ, соответствующей проникновению рентгеновского излучения примерно на три слоя фторида графена, что подтверждает восстановление поверхности. С 1s-спектры фторида графита содержат 2 линии при 286 и 288,7 эВ (см. рис. 21 (а)). Линия, соответствующая более высокой энергии, отвечает атомам углерода, ковалентно связанным со фтором [66], в то время как углеродные атомы, образующие только С–С связи, отвечают линиям с меньшей энергией. По данным РФЭС интенсивность линии С–F падает с увеличением времени восстановления N_2H_4 . После восстановления в течение 120 минут концентрация фтора в образце фторида графита уменьшилась с 22 ат.% до примерно 12 ат.%, при этом сопротивление образца уменьшилось от нескольких ГΩ до 4,6 кΩ/□.

Рис. 21 (б) показывает нормированные на линию G спектры комбинационного рассеяния света образцов FG после вычитания флуоресцентного фона до восстановления и образцов, восстановленных в N_2H_4 в течение 30 и 60 минут (обозначенных как FG, FG30 и FG60 соответственно). Нормировка спектров производилась по G-пику по той причине, что интенсивности пиков и базовой линии сильно различаются для образцов с разным содержанием фтора. КРС-спектр содержит два пика при 1580 и 1360 cm^{-1} и пик слабой интенсивности при 1640 cm^{-1} , соответствующие G-, D- и D'-модам графита. G-мода отвечает колебаниям сопряженной π -системе, а D- и D'-моды связаны с рассеянием фононов на дефектах в гексагональной решетке графита. В нашем случае, роль таких дефектов выполняют С–F связи. Из спектров видно, что отношение интенсивностей пиков D и G (I_D/I_G)

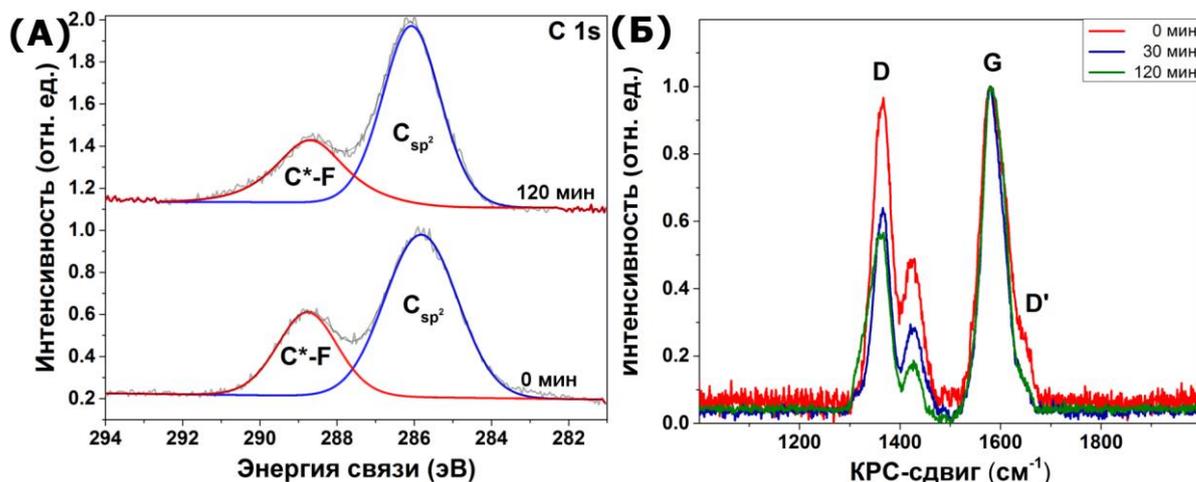


Рис. 21. РФЭС C 1s-спектр фторида графита C_2F и образца, восстановленного гидразином в течение 120 мин (А). КРС-спектр образцов FG, FG30 и FG60, отмеченные *красной, синей и зеленой линией* соответственно (Б).

уменьшается от 1 для фторида графита состава C_2F до примерно 0,5 для образца, восстановленного в течение 60 мин. Этот факт и почти полное исчезновение D' -пика говорит о увеличении размеров бездефектных графеновых областей в слое, т.е. уменьшением содержания дефектов, связанных с присоединением фтора. Также в КРС-спектре фторида графита наблюдается дополнительный пик (W) при 1425 см^{-1} , находящийся между D - и G -модами. Природа этого пика в образцах фторидов графита до конца не изучена. Как показано ранее, W -мода была отнесена к искажениям графитовых гексагонов на границах между плоскими sp^2 -областями, и sp^3 -областями со фторированными атомами углерода [197].

Еще одним доказательством удаления атомов фтора с поверхности графита служит увеличение сопротивления образца, которое быстро изменяется на первых этапах восстановления и может достигать нескольких $k\Omega$, что сравнимо с получаемыми графеновыми материалами ($\sim 1\text{ k}\Omega$) [170]. Из рис. 22 (а) видно, что зависимость сопротивления от времени восстановления можно разбить на несколько составляющих, которые отвечают быстрому процессу восстановлению поверхности (1); восстановлению приповерхностных слоёв, происходящему из-за наличия трещин (2) и самому медленному процессу, отвечающему объемному восстановлению (3).

Рис. 22 (б) показывает одиночный цикл образцов FG30, FG45, FG60, и FG120 при воздействии 10000 ppm аммиака. При временах восстановления менее 20 мин наблюдается высокий отклик, но присутствует сильный дрейф базовой линии. Наибольший относительный отклик составил 11% для образца, восстановленного

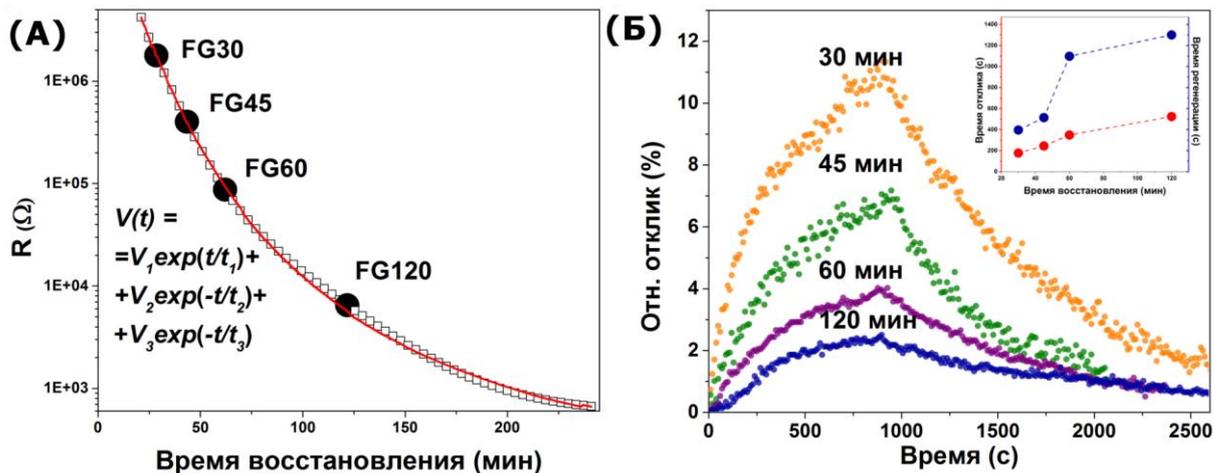


Рис. 22. Изменение сопротивления образца фторид графита при восстановлении парами гидразин гидрата (А). Относительный отклик сенсоров, показывающий изменение амплитуды и времени отклика сенсора от времени восстановления фторида графита в парах гидразин гидрата. Во вставке показаны времена отклика и регенерации от времени восстановления (Б).

в течение 30 мин. При увеличении времени восстановления до 120 мин происходит уменьшение значения относительного отклика, что мы связываем с удалением атомов фтора приповерхностных слоёв фторированного графита и уменьшению количества адсорбционных центров.

Эксперименты с разной концентрацией NH_3 были проведены на образцах FG30 и FG60. Содержание аммиака в этих экспериментах изменяли от 300 до 10000 ppm. Образец FG30, восстановленный в течение 30 минут имеет сопротивление 300 кΩ и показывает значение отклика равное 10,2% при воздействии 10000 ppm. Рис. 31 (а) показывает, что при уменьшении концентрации от 10000 ppm до 300 ppm значение отклика уменьшается от 10 до 2%. Образец FG60, восстановленный в течение 60 мин, имеет сопротивление 30 кОм и показывает отклик равный 5,3% при воздействии 10000 ppm аммиака. Он имеет похожую зависимость отклика от концентрации и пропорционально уменьшается от 5,3 до 1,2% при уменьшении концентрации NH_3 от 10000 до 600 ppm (см. рис. 23 (б)).

Для исследования адсорбции мы использовали приближение Ленгмюра, что все адсорбционные центры системы идентичны. Зависимость степени заполнения от концентрации аналита описывали изотермой Ленгмюра [168]:

$$\theta = \theta_{\infty} \frac{bp}{1 + bp}, \quad (3.3)$$

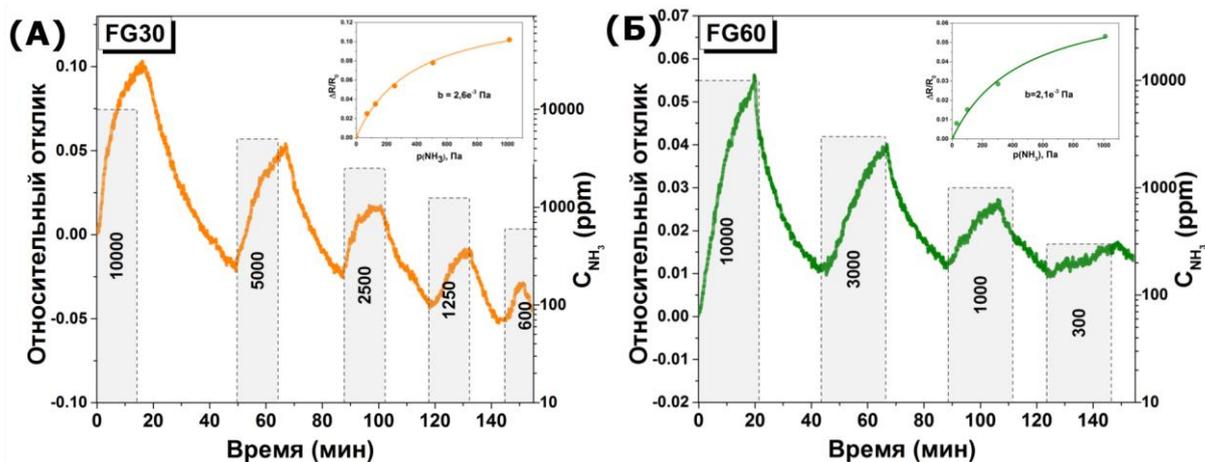


Рис. 23. Зависимость отклика от концентрации аммиака для образцов FG30 (А) и FG60 (Б).
Во вставках приведены зависимости отклика от парциального давления аммиака.

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

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT}, \quad (3.4)$$

где H_{ads} и ΔS изменение энтальпии адсорбции и энтропии системы происходящие в процессе адсорбции. Изменение энтропии было оценено, используя выражение (3.5)

$$\Delta S = R \cdot \ln(RT), \quad (3.5)$$

Полученная зависимость относительного отклика от концентрации (приведена во вставке рис. 23) хорошо описывается изотермой Ленгмюра (уравнение 3.3), 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 3.4 и 3.5, мы оценили значения энергии адсорбции для образцов GF30 и GF60, равные 227 и 233 мэВ соответственно.

Полученные экспериментальные данные были использованы для построения модели, отражающей структуру восстановленного фторида графена, в которой верхняя (рабочая) поверхность графена не соединена с атомами фтора, в то время как обратная сторона содержит остаточное после восстановления количество фтора [198]. Для модели C₇₃FN₂₁, в которой только один атом фтора присоединен к фрагменту, было найдено только одно стабильное положение молекулы аммиака при этом все атомы водорода находились вблизи атомов углерода, находящихся рядом с CF группой (рис. 24 (а)). В случае, когда нескольких атомов фтора соединены с поверхностью

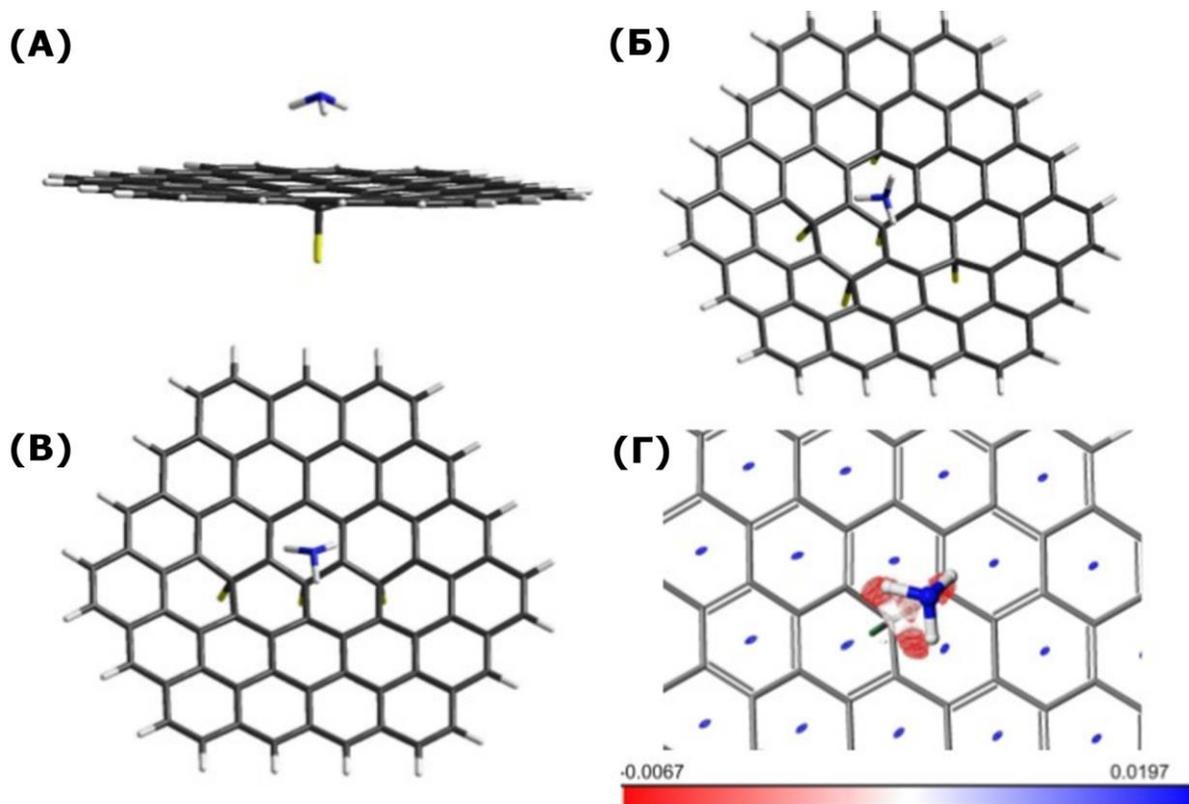


Рис. 24. Модель, иллюстрирующая наиболее энергетически выгодное положение молекулы аммиака относительно поверхности фрагмента фторграфена $C_{73}F_{H_{21}}$, вид сбоку (А). Оптимизированные модели $C_{73}F_3H_{21}$ (Б) и $C_{73}F_5H_{21}$ (В), которые показывают наиболее выгодное взаимное положение аммиака и фрагмента. Диаграмма распределения силы взаимодействия между аммиаком и фрагментом фторида графена $C_{73}F_{H_{21}}$ (Г).

графена существует большое количество вариантов взаимного расположения. Моделирование спектров эмиссии и адсорбции рентгеновских излучения фторированного графита C_2F , полученного при таких же условиях, как и исходный образец, используемый в настоящей работе, показывает, что атомы фтора склонны формировать цепи на базальной плоскости, последовательно присоединяясь к разным сторонам. [199, 66] Удаление атомов фтора с одной стороны приводит к тому, что остаются три атома фтора, присоединенных к обратной стороне в мета-положении двух соседних гексагонов, как показано в модели $C_{73}F_3H_{21}$ (см. рис. 24 (б)). Что касается пяти атомов фтора в модели $C_{73}F_5H_{21}$, то они занимают пара- и/или мета-положения по отношению к друг другу (см. рис. 24 (в)).

Оптимизация геометрии моделей $C_{73}F_3H_{21}$ и $C_{73}F_5H_{21}$ с адсорбированной молекулой показывает, что молекула аммиака взаимодействует преимущественно с центральной CF-группой. В этом случае, существует два наиболее энергетически выгодных положения. Рассчитанные энергии адсорбции для всех положений приведены в табл. 5. В первом случае, наибольшая энергия получается, когда аммиак

взаимодействует с фрагментом всеми атомами водорода (рис. 24 (б)), в то время как, в последнем случае взаимодействие происходит только двумя атомами водорода (рис. 24 (в)). Расчеты энергии взаимодействия показывают, что в зависимости от ориентации молекулы аммиака и количества CF-групп энергия может варьироваться от 0,236 до 0,275 эВ. Значения энергий превосходят экспериментально полученные, которые составили 0,227 и 0,233 эВ для образцов FG30 и FG60 соответственно. Такое различие в значениях может быть связано с выбором теоретического метода расчета или расположения и количества CF-групп. Кроме того, мы не исключаем проникновение молекул NH₃ в пространство между слоями и взаимодействия молекулы с CF-группами с образованием водородных связей, схожих с оксидом графена [105].

Для того чтобы визуализировать взаимодействия между фторуглеродной сеткой и молекулой аммиака, мы использовали приближение, основанное на определении пониженного градиента электронной плотности и ее первой производной [200]. Тип и сила взаимодействия определяются знаком и величиной Лапласиана. На рис. 24 (г) представлен результат расчета для модели C₇₃FH₂₁. Между молекулой аммиака и центральной частью фрагмента, где присоединен атом фтора, формируется треугольно-подобная изоповерхность с отрицательными значениями (красное окрашивание) на краях и в центре. Данный результат показывает, что, несмотря на большое расстояние между атомом азота молекулы NH₃ и атомом углерода CF-группы, между ними существует связывание. Однако, более интенсивное окрашивание на краях изоповерхности указывает на более сильное взаимодействие между атомами водорода и атомами углерода, окружающими CF группу.

Во всех рассмотренных случаях, молекула аммиака сильнее взаимодействует с атомами углерода, находящимися в непосредственной близости с CF-группой. Из-за того, что эти атомы *sp*²-гибридизованные, адсорбция молекулы NH₃ на частично фторированной поверхности происходит посредством H-π взаимодействия [201]. Такие взаимодействия преобладают над дисперсионными взаимодействиями [202]. В случае графена, энергия адсорбции немного изменяется с изменением ориентации молекулы NH₃ и адсорбционным местом [203]. Теоретические значения могут варьироваться от 0,016 [98] до 3,58 эВ [204] в зависимости от использования уровня аппроксимации. Фторирование графена вызывает изменение заряда на атоме углерода.

**Энергия адсорбции аммиака на поверхности фторированного графена, рассчитанная на
B3LYP-D3/6-31G*+ уровне**

| Модель | $C_{73}FH_{21}$ | $C_{73}F_3H_{21}$ (H_3N) | $C_{73}F_3H_{21}$ (NH_3) | $C_{73}F_5H_{21}$ (H_3N) | $C_{73}F_5H_{21}$ (NH_3) |
|---------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| E^{ad} , эВ | 0,236 | 0,275 | 0,264 | 0,246 | 0,262 |

К примеру, в модели $C_{73}FH_{21}$ с одним атомом фтора, присоединенным к графеновому фрагменту, значения заряда Маликена на атоме углерода в CF группе и на соседних атомах примерно равны +0,32 е и -0,03 е. Следовательно, электростатическое взаимодействие между отрицательно заряженным чистым атомом углерода фторированного графена и атомом водорода в молекуле NH_3 должно дополнительно делать вклад в энергию адсорбции. Похожие результаты были получены в теоретических работах с графеном, допированным атомами бора и азота [101]. Энергии адсорбции, полученные в нашей работе, находятся в диапазоне между 236 и 275 мэВ (табл. 5). Наиболее слабое взаимодействие NH_3 наблюдается в модели с наименьшим уровнем фторирования. С увеличением содержания фтора на внутренней поверхности графена происходит увеличение энергии адсорбции, а похожие значения энергии для моделей $C_{73}F_3H_{21}$ и $C_{73}F_5H_{21}$ объясняются примерно одинаковым локальным окружением центральной CF группы, которая является адсорбционным центром молекулы аммиака. Полученные значения энергии адсорбции из экспериментальных данных очень близки, что не противоречит общей картине. Опираясь на данные РФЭС- и КРС-спектроскопии различия в составе этих образцов невелики, а небольшое уменьшение содержания фтора приведет к тому, что размер фторированных островков уменьшится, что изменит относительный вклад тех или иных типов адсорбционных центров. Таким образом, фторид графита может быть использован в качестве материала для создания газового сенсора. Изначально данный материал является изолятором, но при дефторировании поверхности происходит постепенное восстановление проводящей сопряженной π -системы и появление проводимости. При этом электрический отклик зависит от степени восстановления материала, его величина уменьшается с увеличением времени восстановления. Варьируя время восстановления фторида графита можно достичь оптимального значения отношения сигнала к шуму.

3.3.2. Сенсорные свойства плёнок частично восстановленного химически-модифицированного графена

Для изучения влияния природы функциональных групп на взаимодействие графена с электрон-донорными и электрон-акцепторными газами была проведено сравнительное исследование сенсорных свойств плёнок оксифторида и фторида графена. Оба этих материала представляют собой графен с ковалентно присоединенными функциональными группами, равномерно распределенными на базальной плоскости.

Ультразвуковая обработка фторида (FG) или оксифторида (OFG) графита в толуоле в течении 60 минут позволяет получить устойчивые дисперсии (рис. 31 (а)). Предварительное измельчение порошков в агатовой ступке позволяет измельчить и расщепить крупные кристаллиты функционализированного материала, что позволяет получать стабильные в течение нескольких дней дисперсии уже после УЗ-обработки в течение 10 минут. Кроме того, наблюдается изменение цвета дисперсий при сравнении с дисперсиями, не подвергавшимися стадии растирания. Потемнение дисперсий фторидов и оксифторидов графита свидетельствует о частичном удалении функциональных групп. При более длительном растирании наблюдается еще большее изменение цвета, а при последующей УЗ-обработке не наблюдается столь эффективного диспергирования материала, т.е. приводит к еще более сильному восстановлению функционализированного графита и образовавшиеся частицы агрегируются в данном растворителе. Полученные дисперсии напыляли на подложку SiO_2/Si для исследования сенсорных свойств данных материалов. Рис. 25 (б) показывает СЭМ-микрофотографии полученных образцов, они представляют собой равномерную плёнку, состоящую из перекрывающихся частиц. По данным СЭМ-микрофотографий скола толщина плёнок составляет примерно 300 нм, как для плёнок восстановленного оксифторида графена (rOFG), так и для пленок восстановленного фторида графена (rFG), при этом средняя шероховатость составляет 90 нм. Для оценки размера чешуек rFG и rOFG небольшие количества тех же дисперсий были нанесены на подложки и исследованы с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 25 (в)). В результате поверхность подложки преимущественно была покрыта изолированными друг от друга чешуйками. Средний

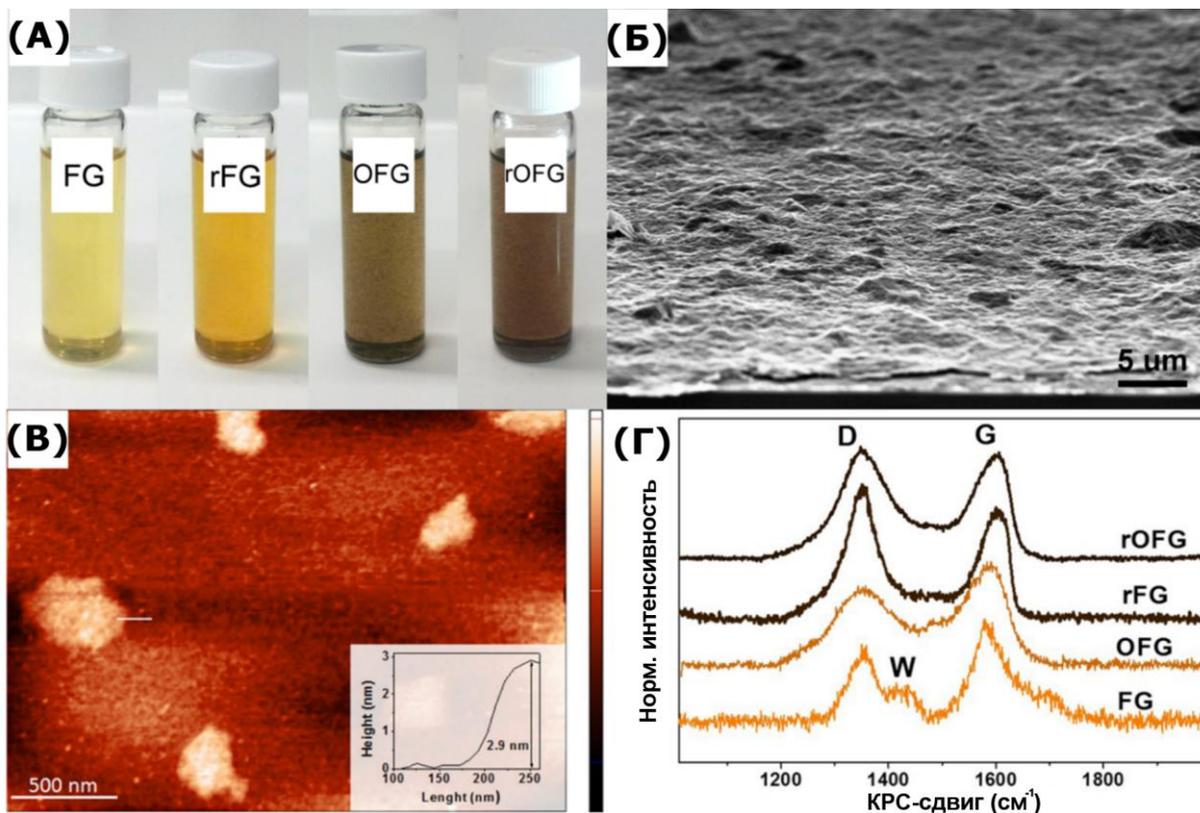


Рис. 25. Свежеприготовленные суспензии фторида графена (FG), восстановленного фторида графена (rFG), оксифторида графена (OFG) и восстановленного оксифторида графена (rOFG) (А). СЭМ-изображения плёнки rFG (Б). Микрофотография АСМ изолированных частиц rFG, нанесенных на подложку. Вставка показывает профиль высот вдоль частицы фторида графена. Толщина частицы по данным АСМ составляет 2,8 нм (В). КРС-спектры образцов FG и OFG с использованием и без использования стадии восстановления. Спектры приведены после вычитания флуоресцентного фона и нормированы на высоту G-пика (Г).

латеральный размер чешуек составил 0,4 мкм, а средняя толщина составила 2,9 нм (вставка рис. 25 (в)). Средние значения были рассчитаны из 6 АФМ-микрофотографий, общее количество частиц составило 39. По литературным данным толщина монослоя фторида графена измеренного с помощью АФМ-метода равняется 0,78-0,87 нм [24], таким образом, среднее количество слоёв в частицах составило 3-5. В дальнейшей дискуссии мы назвали данный процесс механохимической эксфолиацией, а образцы плёнок фторида графита и оксифторида графита, полученный данным способом, были обозначены rFG и rOFG, соответственно.

КРС-спектроскопия показывает, что в процессе механохимической эксфолиации происходят изменения структуры FG и OFG (рис. 25 (г)). КРС-спектры исходных образцов в диапазоне от 1000 до 2000 см⁻¹ имеют два пика D и G, находящиеся на 1354 и 1586 см⁻¹ соответственно. Также в спектре FG присутствует дополнительный пик W при 1430 см⁻¹, который, как отмечалось ранее, связан с напряжениями связей атомов углерода, находящихся на границе между фторированными и не фторированными

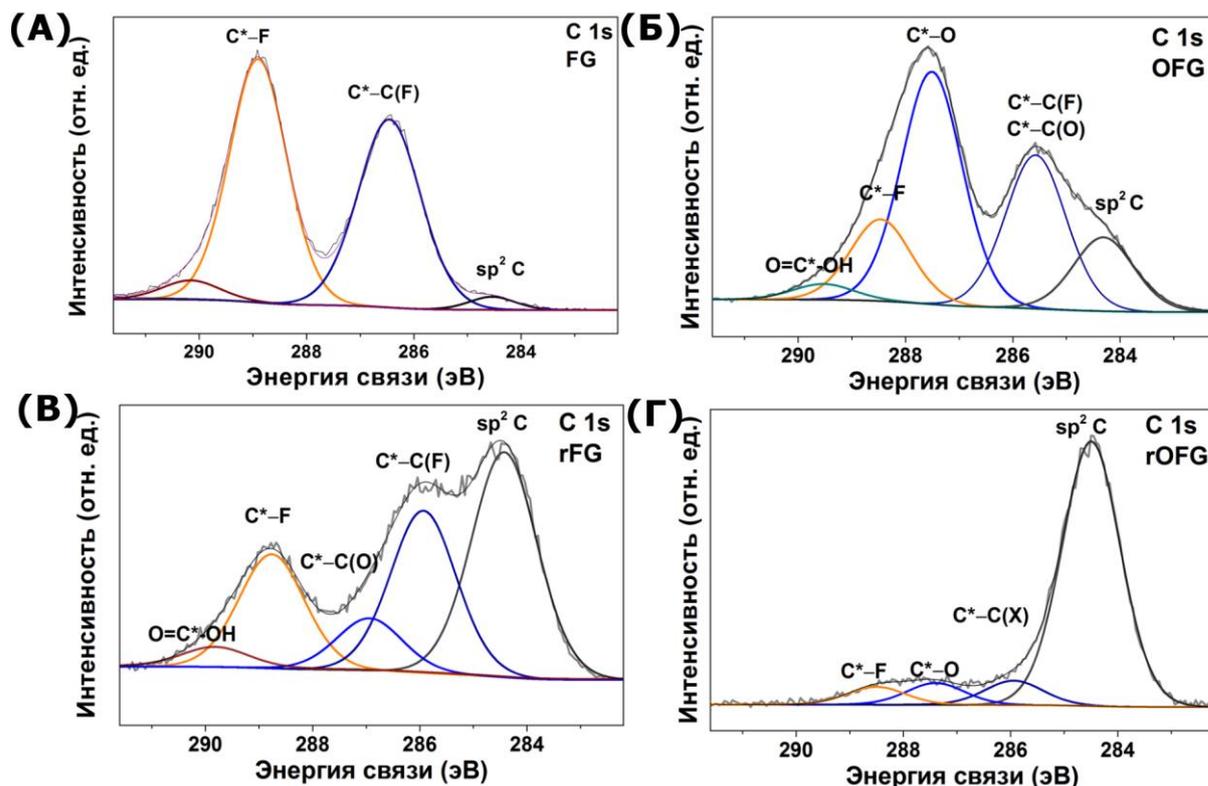


Рис. 26. РФЭС C 1s-спектр порошков фторида графита (А) и оксифторида графита (Б); плёнок rFG (В) и rOFG (Г), полученных с использованием механохимической эксфолиации исходных материалов.

областями [184]. D пик соответствует рассеянию на структурных дефектах графитовой гексагональной решетки. В случае исследуемых образцов, эти дефекты связаны с присоединением фтора и кислородсодержащих групп по двойным связям углерод-углерод [184]. Отношение интенсивностей пиков D и G в спектрах исходных материалов свидетельствует о сильной функционализации материалов по сравнению с графитом. Наиболее сильное изменение в спектре КРС наблюдалось для плёнки rFG по сравнению с исходным FG. W пик в спектре rFG полностью исчезает, а отношение пиков I_D/I_G увеличивается в обоих случаях. Основываясь на работах по восстановлению оксида графена, эти изменения спектров можно отнести к образованию новых областей sp^2 углерода, которые меньше по размерам, чем присутствовали в порошках функционализированных графитов [48]. С другой стороны, увеличение I_D/I_G может быть связано с увеличением краевых атомов углерода, которые образуются при расщеплении материалов, так как латеральный размер изменяется значительно [157]. Поэтому принимая во внимание работы [48] и [157], невозможно, используя изменение I_D/I_G в процессе механохимической обработки, использовать для оценки степени дефектности в образцах плёнок rFG и rOFG.

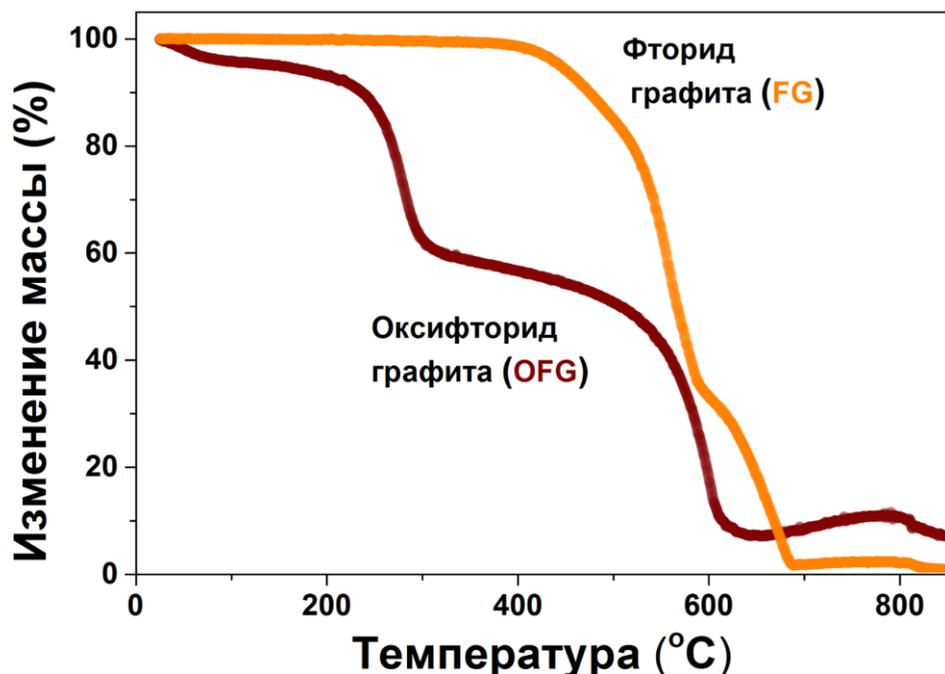


Рис. 27. Термическая стабильность фторированного и оксифторированного графита в атмосфере кислород (20 %)/гелий.

Так как КРС-спектроскопия не дает полной информации об изменениях состава, происшедших после обработки, был использован метод рентген-фотоэлектронной спектроскопии. Был оценен химический состав образцов по обзорному спектру и по разложению РФЭС С 1s-спектра (рис. 26). С 1s спектр FG содержит две основных составляющих (рис. 26 (а)), соответствующих энергиям связи 286,5 и 288,9 эВ, которые относятся к атомам углерода в ближайшем окружении с CF-группами и атомам углерода, ковалентно связанными с атомами фтора, соответственно [66]. Малоинтенсивные компоненты при 284,5 и 290,2 эВ соответствуют sp^2 -гибридизованным атомам углерода и CF₂-группам, находящимся на краях графеновых листов. Спектр оксифторида графита был аппроксимирован пятью компонентами (рис. 26 (б)). Компонент при 288,5 эВ соответствует C-F связи, а интенсивный компонент при 287,5 эВ может быть отнесен как к атому углерода, связанного с гидроксильной группой, так и с эпоксидной. Следует отметить, что в случае оксида графита данная энергия связи соответствует эпоксидной связи, в то время как C–OH группы проявляются на более низкой энергии [205, 206]. В нашем случае данная линия не может соответствовать эпоксидной группе по той причине, что кислородсодержащие группы могут реагировать с HF [75] и эпоксидная группа является более реакционноспособной, чем гидроксильная. Высокоэнергетический компонент при 289,6 эВ соответствует карбоксильным группам.

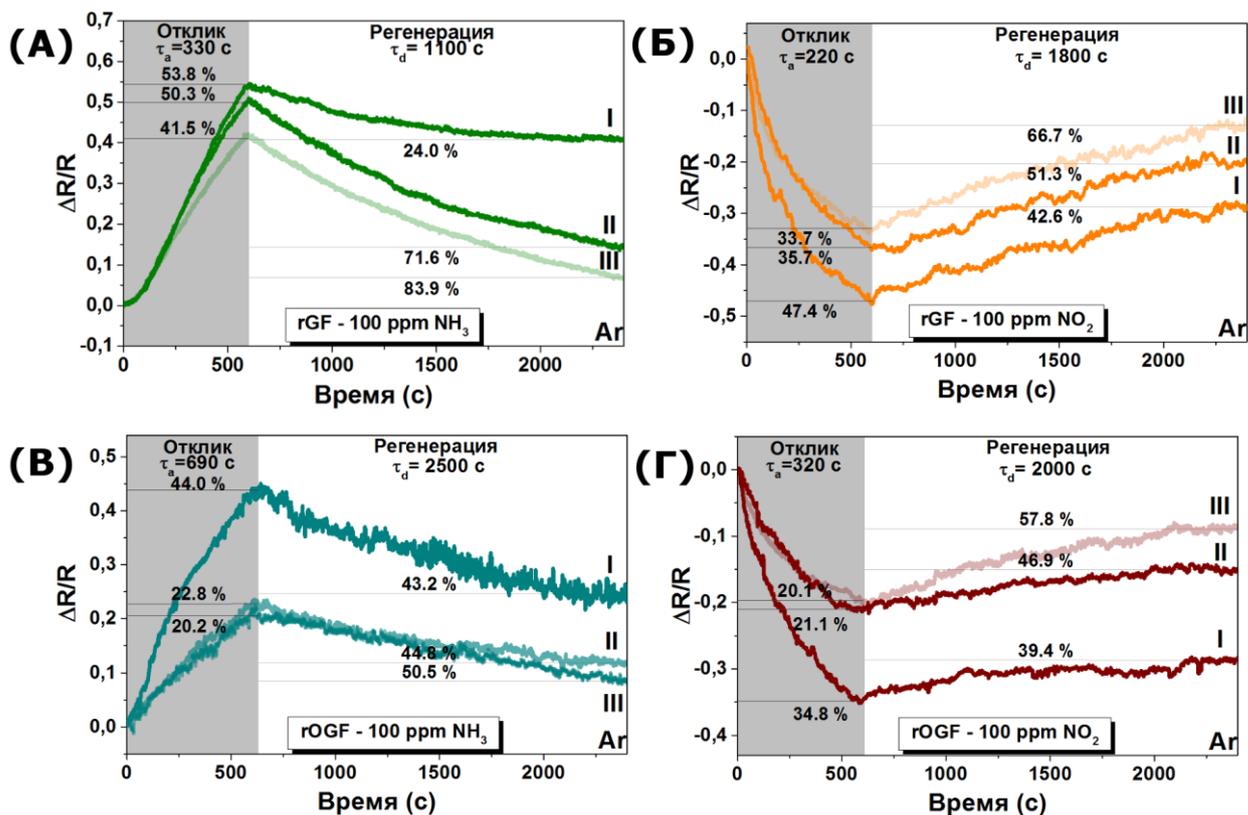


Рис. 28. Отклик плёнок rGF (А, Б) и rOFG (В, Г) на воздействие 100 ppm аммиака (А, В) и диоксида азота (Б, Г). На рисунке указаны значения относительного отклика (область обозначена серым) и регенерации (белая область) сенсоров для соответствующих циклов воздействия (пронумерованы римскими символами).

Механохимическая эксфолиация образцов функционализированных графитов приводит к частичному удалению фтор- и кислородсодержащих групп (рис. 32 (в, г)). Это проявляется в сильном увеличении интенсивности sp^2 -углеродной компоненты, которая показывает восстановление сопряженной π -системы. В то же время происходит уменьшение C^*-O и C^*-F компонент РФЭС С 1s-спектра. Более сильное восстановление наблюдается для образца rOFG, в то время как фторид графита отличается большей стабильностью к обработке. Наличие компоненты C^*-O в спектре rFG (рис. 26 (в)) связано с частичным гидролизом CF-групп в условиях приготовления плёнок.

Состав образцов плёнок rFG и rOFG был оценен по разложению РФЭС С 1s-спектра, эмпирическая формула имеет вид $CF_{0.25}O_{0.04}$ и $CF_{0.05}O_{0.06}$ соответственно. Более эффективное восстановление оксифторида графита по сравнению с фторидом графита обусловлено лучшей термической стабильностью последнего (см. рис. 27). Разложение образца OFG происходит при температуре $300^\circ C$, а для FG температура разложения доходит до $500^\circ C$. 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 и кислородсодержащих групп на эффективность взаимодействия с молекулами в газовой фазе.

Относительный отклик плёнок rFG и rOFG на воздействие небольших концентраций аммиака и диоксида в аргоне представлен на рис. 28. Противоположный знак изменения сопротивления для молекул NH_3 и NO_2 соответствует механизму переноса заряда, предложенного для *p*-допированного графена [147]. Адсорбированные молекулы NH_3 являются донорами электронной плотности, что уменьшает концентрацию носителей заряд на поверхности графена и увеличивает сопротивление сенсора в целом (рис. 28 (а, в)). NO_2 напротив, является сильным акцептором электронной плотности и уменьшает сопротивление образца (рис. 28 (б, г)). При циклическом воздействии аналита происходит уменьшение относительного отклика с каждым последующим циклом, что объясняется неполной регенерацией образца за 20 минут продува аргоном. Эффективность сенсорных материалов было оценено по изменению относительного отклика в третьем цикле, используя уравнения 2.4 и 2.5. Начальное сопротивление образцов плёнок rFG и rOFG составило 2,93 и 1,38 МΩ соответственно. Плёнка rFG имеет большую величину относительного отклика на воздействие аммиака и более полную регенерацию, в сравнении с rOFG. Для диоксида азота, регенерация плёнок rFG и rOFG имела одинаковое поведение (рис. 28 (б, г)), минимальные значения регенерации были на первом цикле и достигали ~ 60-70% после третьего цикла. В случае аммиака, rFG показал слабую регенерацию в первом цикле и ~ 90% в третьем, в то время как rOFG проявлял плохую регенерацию во всех трех циклах (рис. 28 (в)).

Экспериментальные кривые хорошо аппроксимируются, используя выражения 2.8 и 2.9 за исключением первых циклов. Используя данный подход, были рассчитаны характерные времена адсорбции (τ_a) и десорбции (τ_d), которые представлены на рис. 36. Значения τ_a и τ_d аммиака на пленке rOFG примерно в два раза больше, чем значения на пленке rFG. Из данных РФЭС-спектроскопии, поверхность rFG главным образом функционализирована 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 последним функциональным группам. Полученный результат будет далее исследован с использованием квантово-химических расчетов. С практической точки

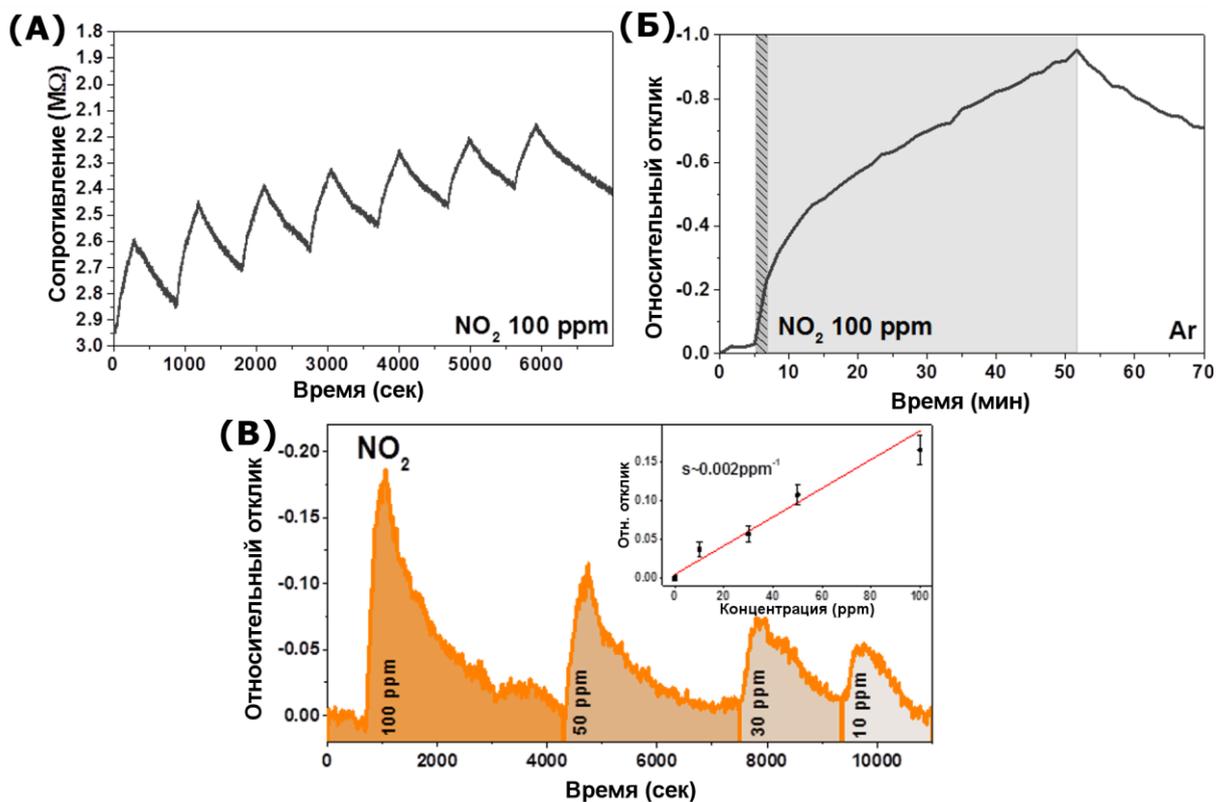


Рис. 29. Отклик *rFG* сенсора на воздействие диоксида азота. Повторяемость отклика на воздействие 100 ppm NO₂ в течение 3 минут (А). Поведение сенсора при длительном воздействии NO₂, где первый (*заштрихованный*) диапазон отвечает кинетическому региону адсорбции газа, а второй диапазон отвечает диффузии газа в объем плёнки (Б). Отклик сенсора на концентрации в диапазоне от 100 до 10 ppm (В). Вставка показывает зависимость относительного отклика от концентрации.

зрения, функциональные группы, присутствующие в графене, повышают энергию адсорбции молекул, которая увеличивает относительный отклик. С другой стороны, энергия адсорбция должна быть не слишком большой, чтобы обеспечить быстрый отклик и хорошую регенерацию сенсора при простом продуве воздухом [207].

Так как наилучшие характеристики были достигнуты для системы *rFG*–NO₂ (см. рис. 28), мы исследовали сенсорные свойства на воздействие NO₂ более детально (рис. 29). Сенсор *rFG* был подвергнут воздействию 100ppm NO₂ в течение 3 минут, что сравнимо с полученным значением τ_a (рис. 28 (б)) и в таких условиях сенсор имеет меньшее время десорбции, которое равняется ~ 510 секундам. На рис. 29 (а) показана повторяемость сенсора при циклическом воздействии диоксида азота. С другой стороны, возможно значительно увеличить относительный отклик путем увеличения времени отклика (рис. 29 (б)). Анализ экспериментальной кривой показывает, что она может быть разбита на две части. Первая часть является кинетическим регионом, которая отвечает адсорбции газа на поверхности плёнки, что приводит к быстрому отклику. Вторая часть, диффузионный регион в объем плёнки, которая приводит

Энергия адсорбции (E_{ads}) и наименьшие расстояния для NH_3 и NO_2 , взаимодействующих с поверхностью восстановленного фторида и оксифторида графена

| | rFG | | rOFG | |
|-----------------------|------------------------------|--|--|------------------------------|
| | NH_3 | NO_2 | NH_3 | NO_2 |
| E_{ads} (эВ) | 0,257 | 0,264 | 0,327 | 0,254 |
| Заряд (e) | +0,002 | -0,001 | +0,059 | -0,036 |
| Расстояние (Å) | 2.25 (H...F) 3.17 (N...C) | 2.97 (N...F) 3.12 (O...C) 3.15 (O...C) | 2.96 (H...F) 2.22 (H...O) 3.22 (N...C) | 2.77 (N...O) 2.90 (N...C) |

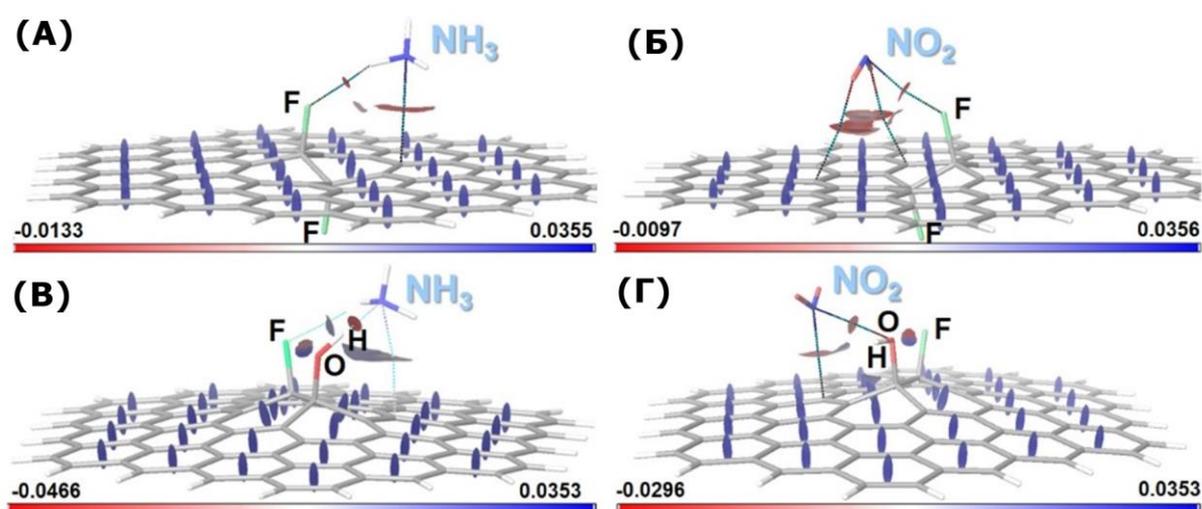


Рис. 30. Изоповерхности, отражающие нековалентные взаимодействия между молекулами NH_3 (А, В) или NO_2 (Б, Г) и фрагментами фторида графена (А, Б) и оксифторида графена (В, Г).
 Высокие по модулю отрицательные значения, обозначенные красным цветом, соответствуют сильным взаимодействиям.
 Высокие по модулю положительные значения, обозначенные синим цветом, соответствуют отсутствию связывания.

к медленному изменению сопротивления в ответ на проникновение молекул NO_2 в объем плёнки. Таким образом, различия между полученными временами десорбции можно связать с процессами диффузии молекул из объема плёнки, которые вносят большой вклад в τ_d и для которых недостаточно простого продува аргоном. В диапазоне концентраций от 100 до 10 ppm, rFG-сенсор имеет линейную зависимость отклика от концентрации. Он показывает высокую чувствительность, равную $0,2 \% \cdot \text{ppm}^{-1}$ (вставка рис. 29 (в)), при этом отклик меняется от 19% на 100 ppm до 6% на 10 ppm, предел обнаружения для этого сенсора, определенный из отношения сигнал к шуму составляет 0,5 ppm.

Учитывая 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 ($C_{80}H_{22}$) к центральной части которого присоединены два атома фтора или атом фтора и гидроксильная группа, соответственно для rFG и rOFG. Положение соседних функциональных групп на разных сторонах графена меньше деформирует решетку и это было проделано для модели, соответствующие образцу rFG. В модели rOFG, фтор и –ОН группы были расположены на одной стороне графена, для того чтобы выявить их общий вклад в адсорбцию молекул аналита.

Используя вышеперечисленные данные, мы получили стабильные конфигурации положений молекул NH_3 и NO_2 на поверхности моделей, которые показаны на рис. 30. Геометрические величины и значения энергии для этих систем представлены в табл. 6. На основе электронных состояний системы, в модельных комплексах «молекула–функционализированный графен» нековалентные взаимодействия были изображены в виде градиентных изоповерхностей. Цвет изоповерхностей обозначен в соответствии со знаком Лапласиана и силой взаимодействия. Высокие по модулю отрицательные значения, обозначенные красным цветом, соответствуют сильным взаимодействиям. Высокие по модулю положительные значения, обозначенные синим цветом, соответствуют отсутствию связывания. В частности, области отсутствия связывания пересекаются в центре каждого гексагона углеродной решетки. Значения близкие к нулю соответствуют очень слабым ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям. Молекула NH_3 взаимодействует с фтором и кислородом через атомы водорода (рис. 30 (а, в)), молекула NO_2 ориентирована атомом азота к функциональной группе (рис. 38 (б, г)). В дополнении 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 NH_3 , в которой молекула сильно взаимодействует с гидроксильной группой, имеет наибольшее значение энергии адсорбции. Это согласуется с экспериментальными данными, которые показывают наихудшую регенерацию для плёнки rOFG (табл. 6).

3.3.3. РФЭС *In situ* исследование процессов адсорбции на модифицированном графене

При исследовании сенсорных свойств, важным параметром является функциональный состав поверхности получаемых материалов. Для сравнения реакционной способности кислород- и фторсодержащих групп были выбраны три материала: оксид графена (rGO), оксифторид графена (rOFG) и фторид графена (rFG). Была исследована структура rGO, rOFG и rFG до воздействия смеси газов для того, чтобы идентифицировать типы и количество функциональных групп на поверхности графенового материала, РФЭС C 1s-спектры показаны на рис. 31. Наличие интенсивного компонента при 284,5 эВ, соответствующего sp^2 -гибридизованным атомам углерода, показывает восстановление графеновых областей в процессе

Т а б л и ц а 7

Доли различных состояний в плёнках rGO, rOFG и rFG, рассчитанных из РФЭС C 1s-спектров

| Образец | Доля, % | | | | | |
|---------|---|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|
| | C _{sp²} (284.5 eV) | C*-C(X) (285 eV) | C*-O (286.2eV) | C*=O (287.3eV) | -C*O ₂ (288.9eV) | C*-F (287.6eV) |
| rGO | 35.4 | 46.3 | 9.3 | 4.7 | 4.3 | - |
| rOFG | 31.4 | 50.9 | 7.9 | - | 5.0 | 4.8 |
| rFG | 37.2 | 48.8 | - | - | - | 14.4 |

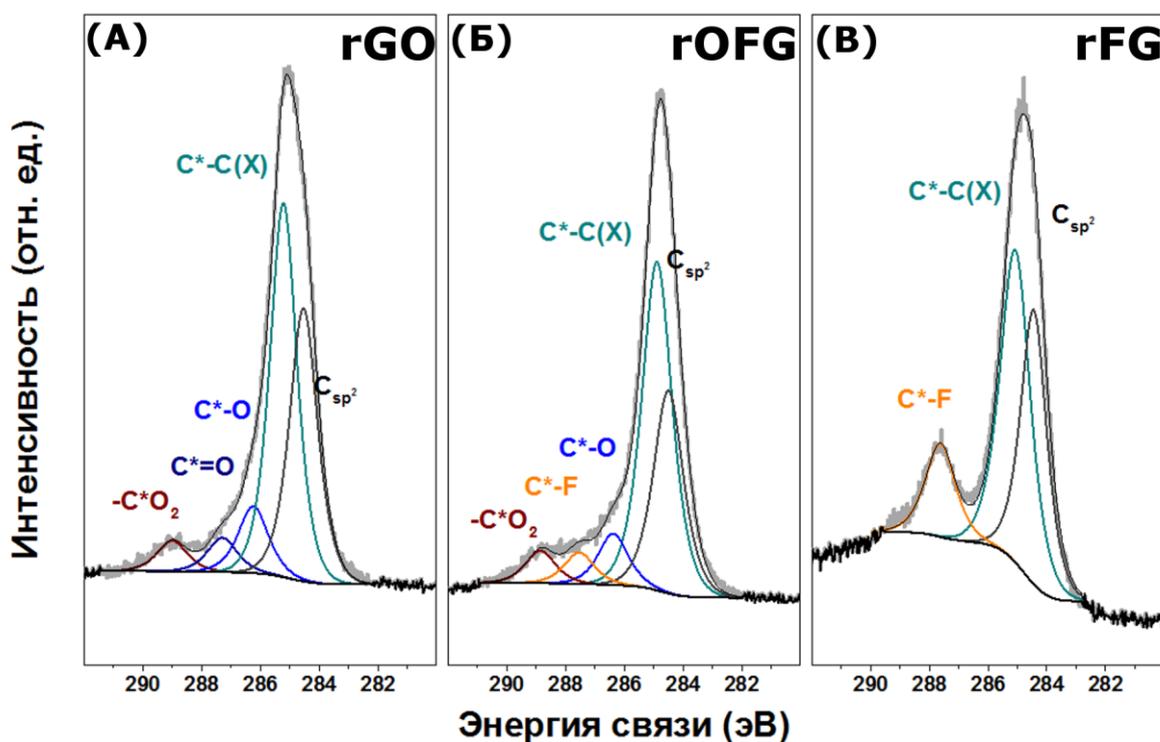


Рис. 31. РФЭС C 1s-спектр плёнок восстановленного оксида графена (А), оксифторида графена (Б) и фторида графена (В) до воздействия NO_x.

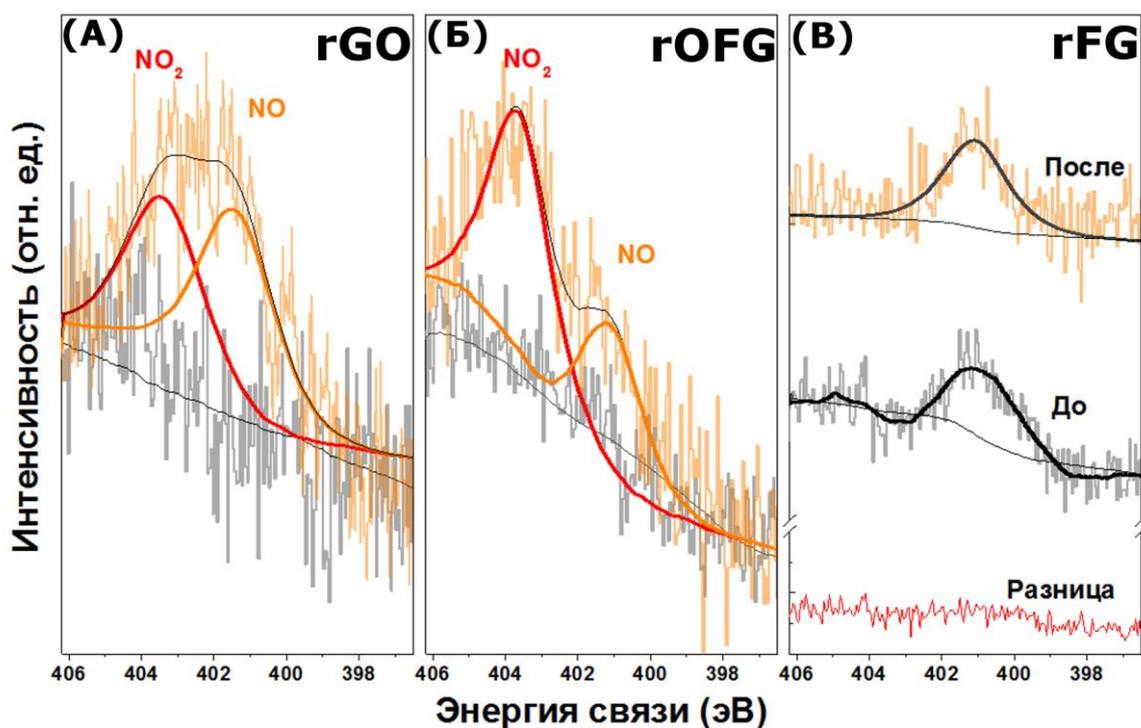


Рис. 32. Изменение N 1s-спектра rGO (А), rOFG (Б) и rFG (В) до (серая линия) и после (оранжевая линия) молекул NO_x . РФЭС N 1s-спектр rGO показывает более сильную адсорбцию молекул NO, rOFG – NO_2 , в то время как rFG имеет относительно слабую адсорбцию как молекул оксида азота, так и диоксида азота.

нанесения плёнки. Помимо этого компонента, спектры всех образцов содержат компонент C–C(X) при 285 эВ, связанный с атомами углерода, находящимися вблизи модифицированных атомов углерода. Разложение C 1s-спектра rGO также показывает наличие компонента C*–O при 286,3 эВ, соответствующего атомам углерода, связанным с гидроксильной группой, и двух высокоэнергетических компонентов C*=O при 287,2 и –C*O₂ при 299,9 эВ (рис. 31 (а)), которые соответствуют углероду в карбоксильных и карбонильных функциональных группах соответственно [206]. C 1s-спектр rOFG содержит компоненты C*–O и –C*O₂, а также дополнительный компонент при 287,6 эВ (рис. 31 (б)), относящийся к ковалентному присоединению атомов фтора к углеродной сетке [66]. Это предположение было выдвинуто в связи с наличием F 1s-линии при 680 эВ в обзорном спектре rOFG. РФЭС C 1s-спектр плёнки rFG, помимо общих для всех образцов, содержит только компонент, связанный с наличием фторированных атомов углерода (рис. 31 (с)). Соотношение различных состояний углерода в изучаемых производных графена рассчитано исходя из разложения C 1s-спектра и приведено в табл. 7.

После воздействия NO_x на образцы плёнок (подробное описание эксперимента приведено в разделе 2.5) были записаны C 1s- и N 1s-спектры. Отношение азота

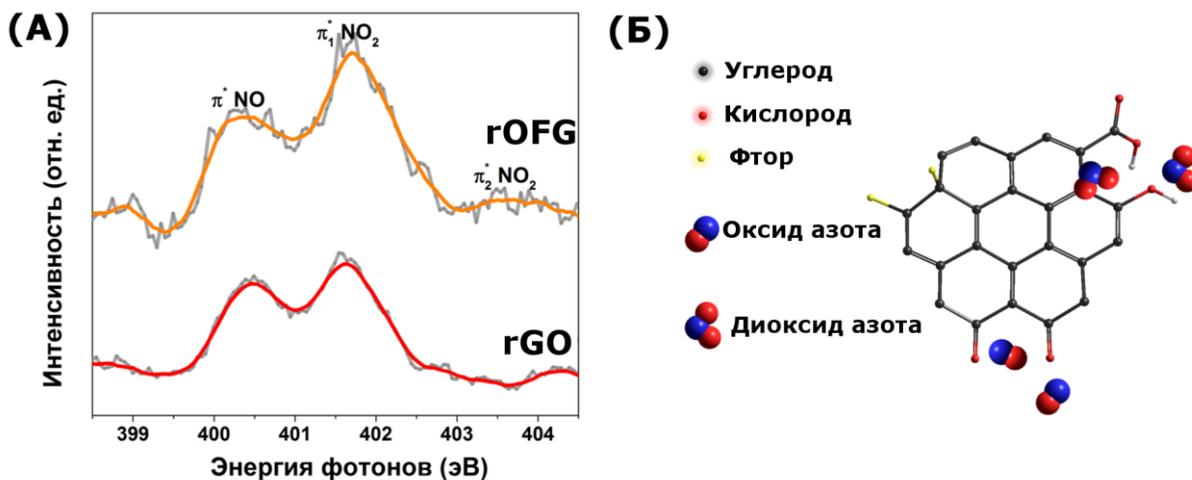


Рис. 33. NEXAFS NK-край спектр GO и OFG после адсорбции NO_x (А). Иллюстрация селективного взаимодействия молекул NO₂ (верхний правый угол) и NO (нижняя часть рис.) функциональными группами графена (Б).

и углерода в образцах было определено из площадей линий N 1s и C 1s, полученные значения составили 0,54% в rOFG и 0,48% в rGO. C 1s-спектры не претерпели существенного изменения после адсорбции молекул оксидов азота, изменения N 1s-спектров показаны на рис. 32. Для плёнки rGO, спектр имеет две составляющих примерно одинаковой интенсивности (рис. 32 (а)). Высокоэнергетический компонент при 404,5 эВ соответствует энергии связи азота в NO₂, адсорбированного на поверхности графена [208]. 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 три раза ниже интенсивности второго (рис. 32 (б)). В N 1s-спектре rFG присутствует только один компонент при 401 эВ, который связан с азотом, присутствующим в исходном графите (рис. 32 (в)). Разница между спектрами до и после адсорбции молекул NO_x дает прямую линию, свидетельствующую о полной десорбции газа на стадии откачки камеры.

Наши экспериментальные результаты показывают более сильную адсорбцию на оксиде и оксифториде 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 излучения или термической обработке [124, 147]. Наиболее возможное объяснение в менее эффективной десорбции молекул NO с поверхности rGO по сравнению с rOFG, заключается в сильном взаимодействии этих молекул с наличием карбонильных групп в первом

материале (рис. 31 (б)). Этот вывод был сделан на основе сравнения данных о функциональном составе образцов (табл. 7) [209].

Данные РФЭС, полученные для образцов rGO и rOFG, были подтверждены измерения НК-края поглощения рентгеновского излучения (NEXAFS). Рис. 33 (а) показывает сравнительную картину взаимодействия NO_x с поверхностью rGO и rOFG. Интенсивность получаемых сигналов примерно одинакова для обоих материалов. В регионе спектра между 400 и 402 эВ наблюдаются хорошо различимые линии, связанные с π^* -резонансами адсорбированных молекул оксидов азота. На основании предыдущих исследований методами адсорбции рентгеновского излучения молекул NO_x в газовой фазе и на поверхности металлов и оксидов металлов, полученные линии были соотнесены с положениями резонансов для NO и NO_2 . Пик при 400,8 эВ обычно относят к незанятым π -орбиталям NO. Вторая более интенсивная линия при 401,6 эВ отвечает низшим незанятым π -орбиталям NO_2 . Более того, спектр содержит слабый компонент при 403,7 эВ, который также относится к π^* -орбиталям молекулы диоксида азота [203].

Адсорбция молекул из газовой фазы на различных материалах широко исследована. Было показано, что в зависимости от силы адсорбционного взаимодействия (физическая или химическая адсорбция) интенсивность, позиция линий и угловая зависимость NEXAFS-спектров может изменяться [124, 210, 211]. Для молекул NO в газовой фазе, π^* -сигнал находится на 399,7 эВ [211], с другой стороны, Stöhr и соавторы показали, что химически сорбированные молекулы NO на Ni (100) дают сигнал при 401,5 эВ. Авторы работы связывают такой большой сдвиг линии с сильным взаимодействием орбиталей NO с орбиталями Ni. Взаимодействие NO_2 с адсорбатом имеют похожую тенденцию. NEXAFS НК-край молекулы в газовой фазе содержит пики между 401,0 и 401,8 эВ, соответствующие различным молекулярным орбиталям, в то время как адсорбированные молекулы дают пики при 402,5 эВ [212]. На основании полученных данных можно сделать вывод о слабом взаимодействии молекул NO_x с модифицированной поверхностью графена.

3.3.4. Влияние температуры подложки на сенсорный отклик плёнок оксифторида графена

Как уже было отмечено выше, оксифторид графита обладает меньшей термической стабильностью по сравнению с фторидом графита (рис. 27), что позволяет

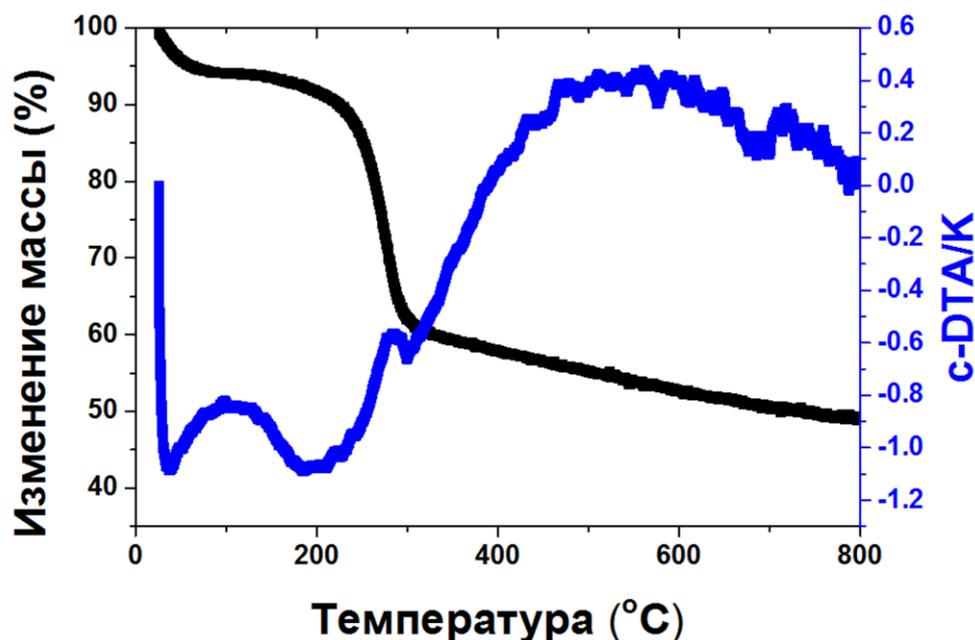


Рис. 34. Термогравиметрическая кривая потери массы образца оксифторида графита при нагреве в атмосфере He.

проводить частичное восстановление при относительно невысоких температурах, которые не будут приводить к термическому расширению оксифторида графита. Температура восстановления OFG была выбрана исходя из данных термогравиметрического анализа (ТГА) в инертной атмосфере. Данные ТГА показывают, что нагрев OFG как в атмосфере кислорода, так и в инертной атмосфере приводит к значительной потере массы в интервале от комнатной температуры до 800°C (рис. 34). На кривой ТГА в интервале от 25 до 250°C наблюдаются два пика потери массы, первый из них связан с потерей интеркалированных молекул воды, второй – с частичным отщеплением кислородсодержащих групп. Восстановление плёнок проводили в инертной атмосфере при постепенном нагреве от комнатной температуры до 210°C и выдерживании в течение 30 мин.

Были получены плёнки оксифторида фторида графена толщиной ~ 10 нм на подложке SiO₂/Si и восстановлены в условиях, описанных выше. Проводимость полученных плёнок rOFG слабо восстановленного оксифторида графена составляет порядка 10⁻⁷ Ω/□ и имеют выраженную полупроводниковую зависимость проводимости от температуры (рис. 35 (а)), что согласуется с данными полученными на оксиде и модифицированном оксиде графена [32]. Во вставке рис. 35 (а) показаны несколько воспроизводимых циклов нагрева-охлаждения образца rOFG в диапазоне

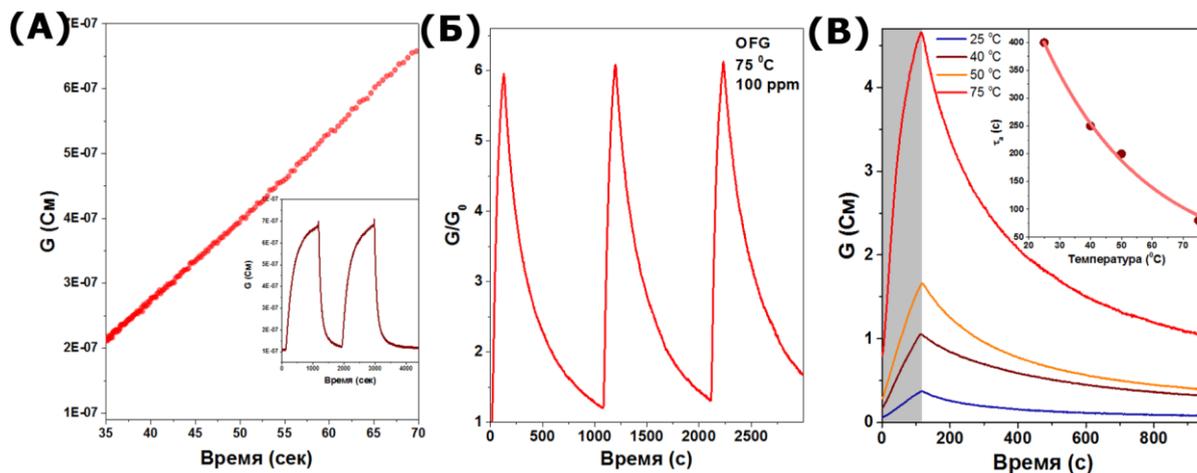


Рис. 35. Зависимость проводимости плёнки rOFG в интервале от 35 до 70°C. Во вставке: циклическое изменение проводимости от температуры сенсора (А). Воспроизводимый отклик сенсора на воздействие 100 ppm NO_2 при температуре сенсора 75°C (Б). Отклик сенсора при температурах 25, 40, 50 и 75°C. Во вставке приведена зависимость времени адсорбции от температуры (В).

температур от 25 до 70°C в токе аргона, свидетельствующие об отсутствии деградации материала в данном температурном диапазоне. Полученная плёнка rOFG была протестирована на низкие концентрации NO_2 при комнатной температуре, время отклика было задано равным 3 минутам, а время регенерации – 12 минут, таким образом полный цикл составил 15 минут. При температуре 75°C, материал имеет практически насыщенный отклик равный ~ 83% на воздействие 100 ppm диоксида азота (рис. 35 (б)). Стоит отметить, что в заданные времена отклика и регенерации при повышении температуры происходит большее насыщение поверхности плёнки, в связи с чем относительный отклик уменьшается с 84% лишь до 83% при увеличении температуры, в то время как абсолютное изменение тока увеличилось примерно на один порядок.

Для описания кинетики адсорбции/десорбции был использован подход, описанный в разделе 2.7.2. Используя уравнения 2.8 и 2.9, были аппроксимированы экспериментальные кривые отклика и регенерации для расчета характерных констант скорости взаимодействия анализируемой молекулы с поверхностью графена. С увеличением температуры происходит значительное уменьшение времен адсорбции (вставка рис. 43 (в)), что позволяет сократить, как времена отклика, так и регенерации, без уменьшения чувствительности сенсора. В терминах времен взаимодействия происходит уменьшение времени адсорбции с ~ 400 секунд до ~ 80 секунд и уменьшение времени десорбции с ~ 2500 сек до ~ 800 секунд, что делает возможным использовать rOFG в качестве быстродействующего газового детектора

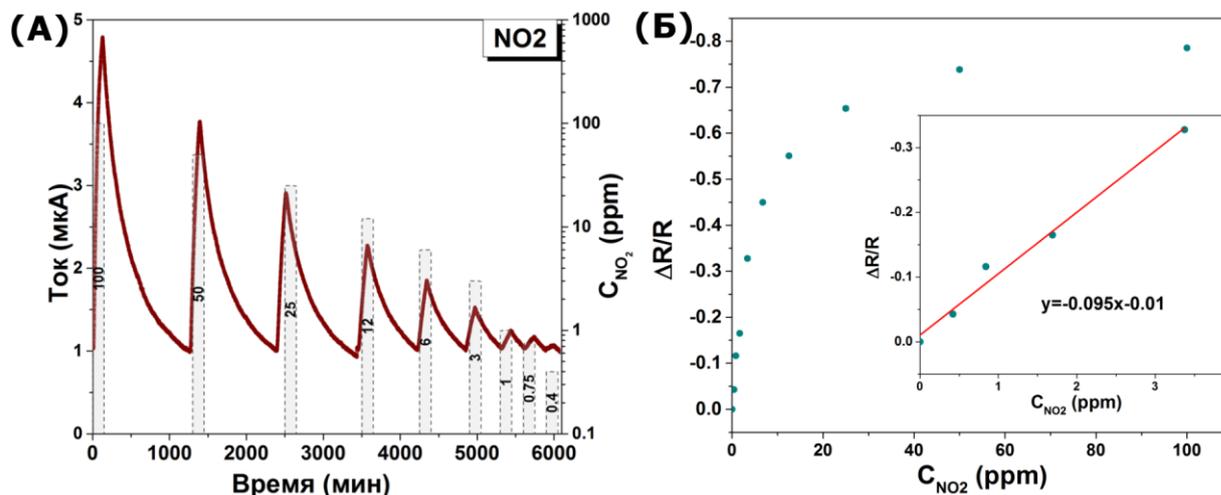


Рис. 36. Сенсорный отклик на различные концентрации NO_2 при температуре 75°C (А). Зависимость относительного отклика от концентрации. Во вставке приведена линейная аппроксимация экспериментальных данных для низких концентраций аналита (Б).

для определения низких концентраций диоксида азота при температуре в диапазоне до 100°C . Использование более высоких температур нежелательно по причине возможной деградации материала в агрессивной среде. Было проведено тестирование плёнки rOFG на воздействие концентраций диоксида азота в диапазоне от 100 до 0.4 ppm (рис. 36 (а)). При уменьшении концентрации NO_2 происходит уменьшение относительного отклика, а также уменьшение характерных времен адсорбции и десорбции, что выражается появлением плато на стадии воздействия аналитом после 90-100 секунд и $\sim 100\%$ десорбцией при продуве. Зависимость относительного отклика отвечает изотерме Ленгмюра, при этом насыщение поверхности образца молекулами NO_2 происходит уже в диапазоне концентраций порядка 100 ppm. Как известно из литературных данных [168], при низких концентрациях выражение для изотермы адсорбции может быть описана линейной функцией. Для данного образца линейный диапазон наблюдается для концентраций диоксида азота ниже 4 ppm. В данном диапазоне концентраций относительный отклик падает от $\sim 35\%$ и достигает 4% при 0,4 ppm, что отвечает чувствительности $9,5 \text{ \%} \cdot \text{ppm}^{-1}$ (см. вставку рис. 36 (б)). Кроме того, чувствительность может быть увеличена путем более детального подбора условий эксперимента на основании температурной зависимости отклика.

Заключение к 3 главе.

В рамках проделанной работы были разработаны различные способы обработки модифицированных графитов для получения электропроводящей поверхности.

Полученные проводящие плёнки модифицированного графена были использованы в качестве сенсорных материалов для детектирования низких концентраций аммиака и диоксида азота в газовой фазе. На основании полученных данных по сенсорному отклику и характеристике образцов было изучено влияние структуры и состава на взаимодействие между адсорбированной молекулой и поверхностью графена. Исследования сенсорных свойств графеновых материалов выявило ряд закономерностей, касающихся взаимосвязи структуры материала и взаимодействия с молекулами аммиака и окиси азота.

- Морфология и удельная поверхность оказывают влияние на количество адсорбционных мест, что позволяет увеличить электрический отклик при адсорбции анализируемых молекул. Важным является доступность пор, что влияет на регенерацию такого материала. Кроме того, структурные особенности, наличие дефектов позволяют усилить взаимодействие молекул газовой фазы с графеновой поверхностью.

- Сравнение сенсорного отклика макроразмерных кристаллитов и пленочных материалов показывает, что в первом случае вне зависимости от времени и глубины восстановления, основной вклад в электрический сигнал вносят процессы, протекающие на поверхности образца. Во втором же случае, реализуется более эффективная экранизация заряда во всем объеме плёнки при адсорбции анализируемых молекул, обеспечивая увеличение чувствительности более чем на 3 порядка.

- Химическая модификация – путь к увеличению взаимодействия. Наличие функциональных групп приводит к увеличению энергии адсорбции и переноса заряда по сравнению с графеном. Для получения эффективного сенсорного материала энергия адсорбции должна быть не слишком низкой для обеспечения эффективного связывания и не слишком высокой для обеспечения хорошей регенерации сенсора. Для оценки эффективности сенсорных материалов были исследованы кинетические характеристики адсорбции-десорбции и термодинамические параметры адсорбции. Для подтверждения полученных результатов использовали РФЭС *in situ* исследования десорбции молекул и квантово-механические расчеты. В настоящей работе показано, что наличие фторсодержащих групп химически модифицированного графена отвечает данным условиям и обеспечивают более эффективную десорбцию при комнатной температуре по сравнению с кислородсодержащими группами. Кроме того, соотношение количества адсорбированных молекул оксида и диоксида азота

с функциональным составом продемонстрировало селективное взаимодействие различных функциональных групп с молекулами.

- Исследуемые процессы адсорбции и десорбции зависят от температуры среды или поверхности образца, что позволяет значительно уменьшить времена отклика и регенерации сенсорного материала даже при небольшом увеличении температуры. Показано, что плёнки оксифторида графена имеют ненасыщенный отклик при комнатной температуре, что позволяет увеличить абсолютное и относительное изменение электрического сигнала с увеличением температуры до 75°C.

Заключение

В рамках данной работы предложены подходы для получения сенсорных материалов путем обработки химически модифицированных графитов и исследованы донорно-акцепторные взаимодействия молекул газовой фазы с поверхностью модифицированного графена. В зависимости от исходного модифицированного графита и способа обработки, графеновые материалы имеют разную структуру, морфологию и функциональный состав. Для количественной оценки сенсорных свойств в работе предложен метод оценки энергетики взаимодействия и кинетических характеристик.

Вариация параметров обработки фторида графита показала, что наличие существенного количества функциональных групп приводит к повышению чувствительности сенсорного материала. Соотнесение структуры и состава материалов с сенсорным откликом показало, что атомы фтора ковалентно присоединенные к поверхности графена служат адсорбционными центрами при адсорбции как аммиака, так и диоксида азота. Другие функциональные группы также могут образовывать адсорбционные центры, а природа функциональных групп устанавливает силу взаимодействия адсорбент–адсорбат. Кинетические и термодинамические характеристики адсорбции молекул на модифицированных графенах позволяют оценить перспективность получаемых материалов, которые необходимы для получения конкурентоспособных резистивных сенсоров.

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 C_2F парами гидразина 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 NO_2 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 $75^\circ C$, 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 $9,5\% \cdot ppm^{-1}$.

Список литературы

1. Neto A.C., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – V. 81. – P. 109-161.
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science* – 2004. – V. 306. – P. 666-669.
3. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.V. Honeycomb carbon: A Review of Graphene // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 132-145.
4. Jang B.Z., Zhamu A. Processing of nanographene platelets (NPGs) and NGO nanocomposites: a review // *J. Mater. Sci.* – 2008. – V. 43. – P. 5092-5101.
5. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 3906-3924.
6. Reddy D., Register L.F., Carpenter G.D., Banerjee S.K. Graphene field effect transistors // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2011. – V. 44. – P. 313001.
7. Torrisi F., Hasan T., Wu W., Sun Z., Lombardo A., Kulmala T.S., Hsieh G.-W., Jung S., Bonaccorso F., Paul P.J., Chu D., Ferrari A.C. Inkjet-Printed Graphene Electronics // *ACS Nano.* – 2012. – V. 6. – N. 4. – P. 2992-3006.
8. Meng F.-L., Guo Z., Huang X.-J. Graphene-based hybrids for chemiresistive gas sensors // *Trends Anal. Chem.* – 2015. – V.68. – P. 37-47.
9. Geim A.K. Graphene: Status and Prospect // *Science.* – 2009. – V. 324. – P. 1530-1534.
10. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nature mater.* – 2007. – V. 6. – P. 183-191.
11. Neto A.C., Guinea F., Peres N.M. Drawing conclusions from graphene // *Phys. World.* – 2006. – V. 19. – N. 11. – P. 33-37.
12. Phillips P. Motness // *Ann. Phys.* – 2006. – N. 321. – P. 1634.
13. Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond* // L. Pauling. Cornell University Press: New York. – 1960. – 664 p.
14. Zhou S.Y., Gweon G.-H., Graf J., Fedorov A.V., Stataru C.D., Diehl R.D., Kopelevich Y., Lee D.-H., Louie S.G., Lanzara A. First direct observation of Dirac fermions in graphite // *Nature Phys.* – 2006. – V. 2. – N. 9. – P. 595-599.

15. Wallace P.R. The Band Theory of Graphite // *Phys. Rev.* – 1947. – V. 71. – P. 622-634.
16. Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H.L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // *Solid State Commun.* – 2008. – V. 146. – P. 351-355.
17. Shedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules by graphene sensors // *Nature mater.* – 2007. – N. 6. – P. 652-655.
18. Novoselov K.S., Jiang Z., Zhang Y., Morozov S.V., Stormer H.L., Zeitler U., Maan J.C., Boebinger G.S., Kim P., Geim A.K. Room-temperature quantum Hall effect in graphene // *Science.* – 2007. – V. 315 – P. 1379.
19. Riedl C., Starke U. Structural properties of the graphene-SiC (0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76. – P. 245406.
20. de Heer W.A., Berger C., Wu X., First P.N., Conrad E.H., Li X., Li T., Sprinkle M., Hass J., Sadowski M.L., Potemski M., Martinez G. Epitaxial graphene // *Solid State Commun.* – 2007. – V. 143 – P. 92-100.
21. Wang X., You H., Liu F., Li M., Wan L., Li S., Li Q., Xu Y., Tian R., Yu Z., Xiang D., Cheng J. Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD // *Chem. Vap. Deposition.* – 2009. – V. 15. – P. 53-56.
22. Cui X., Zhang C., Hao R., Hou Y. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene // *Nanoscale.* – 2011. – V. 3. – P. 2118-2126.
23. Eda G., Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thinfilm electronics and optoelectronics // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 2392-2415.
24. Zboril R., Karlicky F., Bourlinos A.B., Steriotis T.A., Stubos A.K., Georgakilas V., Safarova K., Jancik D., Trapalis C., Otyepka M. Graphene Fluoride: A Stable Stoichiometric Graphene Derivative and its Chemical Conversion to Graphene // *Small.* – 2010. – V. 6. – P. 2885-2891.
25. Park S., Ruoff R.S. Chemical methods for the production of graphenes // *Nat. nanotech.* – 2009. – V. 4 – P. 217-224.
26. Lotya M., King P.J, Khan U., De S., Coleman J.N. High-Concentration, Surfactant Stabilized Graphene Dispersions // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – N. 6. – P. 3155-3162.

27. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., Stubos A.K. Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes // *Small*. – 2009. – V. 5. – N. 16. – P. 1841-1845.
28. O'Neill A., Khan U., Nirmalraj P.N., Boland J., Coleman J.N. Graphene Dispersion and Exfoliation in Low Boiling Point Solvents // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 5422-5428.
29. Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., C Li., Ye M. Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 3514-3520.
30. Gomez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., Kern K. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – N. 11. – P. 3499-3503.
31. Wang X., Zhi L., Mullen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N. 1. – P. 323-327.
32. Gijie S., Han S., Wang M., Wang K.L., Kaner R.B. A Chemical Route to Graphene for Device Applications // *Nano Lett.* – 2007. – V. 7. – N. 11. – P. 3394-3398.
33. Robinson J.T., Zalalutdinov M., Baldwin J.W., Snow E.S., Wei Z., Sheehan P., Houston B.H. Wafer-scale Reduced Graphene Oxide Films for Nanomechanical Devices // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N. 10. – P. 3441-3445.
34. Cote L.J., Kim F., Huang J. Langmuir-Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 131. – P. 1043-1049.
35. Eda G., Lin Y.-Y., Miller S., Chen C.-W., Su W.-F., Chhowalla M. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 233305.
36. Yamaguchi H., Eda G., Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. Highly Uniform 300 mm Wafer-Scale Deposition of Single and Multilayered Chemically Derived Graphene Thin Films // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – N. 1. – P. 524-528.
37. Liu H., Liu Y., Zhu D. Chemical doping of graphene // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 3335-3345.
38. Zhong X., Jin J., Li S., Niu Z., Hu W., Li R., Ma J. Aryncycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene // *Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 7340-7342.

39. Georgakilas V., Bourlinos A.B., Zboril R., Steriotis T.A., Dallas P., Stubos A.K., Trapalis C. Organic functionalisation of graphenes // *C. Chem. Commun.* – 2010. – V. 46. – P. 1766-1768.
40. Choi J., Kim K., Kim B., Lee H., Kim S.J. Covalent Functionalization of Epitaxial Graphene by Azidotrimethylsilane // *Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 9433-9435.
41. Sinitskii A., Dimiev A., Corley D.A., Fursina A.A., Kosynkin D.V., Tour J.M. Kinetics of Diazonium Functionalization of Chemically Converted Graphene Nanoribbons // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4 – N. 4. – P. 1949-1954.
42. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80. – P. 1339.
43. Brodie B.C. Sur le poids atomique du graphite // *Ann. Chim. Phys.* – 1860. – V. 59. – P. 466-471.
44. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitslure. Ber // *Dtsch. Chem. Ges.* – 1898. – V. 31. P. – 1481-1487.
45. Hudson M.J., Hunter-Fujita F.R., Peckett J.W., Smith P.M. Chemically prepared colloidal, oxidised graphite // *J. Mater. Chem.* – 1997. – V. 7. – N. 2. – P. 301-305.
46. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. – P. 228-240.
47. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents // *Langmuir.* – 2008. – V. 24. – P. 10560-10564.
48. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon.* – 2007. – V. 45. – P. 1558-1565.
49. Shin H.-J., Sim K.K., Benayad A., Yoon S.-M., Park H.K., Jung I.-S., Jin M.H., Jeong H.-K., Kim J.M., Choi J.-Y., Lee Y.H. Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 1987-1992.
50. Wang G., Yang J., Park J., Gou X., Wang B., Liu H., Yao J. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 8192-8195.
51. Fernandez-Merino M.J., Guardia L., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Vitamin C is an ideal substitute for

hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 6426-6432.

52. Becerril H. A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors // *ACS Nano.* – 2008. – V. 2. – N. 3. – P. 463-470.

53. Wang X., Zhi L., Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N. 1. – P. 323-327.

54. Gilje S., Dubin S., Badakhshan A., Farrar J., Danczyk S.A., Kaner R.B. Photothermal deoxygenation of graphene oxide for patterning and distributed ignition applications // *Adv. Mater.* – 2010. – V. 22. – P. 419-423.

55. Wang H., Robinson J.T., Li X., Dai H. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 9910-9911.

56. Park S., An J.H., Piner R.D., I Jung., Yang D.X., Velamakanni A., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 6592-6594.

57. Zhou M., Wang Y., Zhai Y., Zhai J., W Ren., Wang F., Dong S. Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films // *Chem.-Eur. J.* – 2009. – V. 15. – P. 6116-6120.

58. Mao S., Pu H., Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress // *RSC Advances.* – 2012. – V. 2. – P. 2643-2662.

59. Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C., Prudhomme R.K., Aksay I.A., Car R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N. 1. – P. 36-41.

60. Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prudhomme R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 8535-8539.

61. Wang S., Chia P.-J., Chua L.-L., Zhao L.-H., Peng R.-Q., Sivaramakrishnan S., Zhou M., Goh R.G.-S., Friend R.H., Wee A.T.S., Ho P.K.-H. Band-like Transport in Surface-Functionalized Highly Solution-Processable Graphene Nanosheets // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3440-3446.

62. Yang H., Li F., Shan C., Han D., Zhang Q., Niu L., Ivaska A. J. Mater. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement // *J. Mat. Chem.* – 2009. – V. 19. – P. 4632-4638.
63. Ruff O., Bretschneider O. Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1934. – V. 217. – P. 1-18.
64. Nair R.R., Ren W., Jalil R., Riaz I., Kravets V.G., Britnell L., Blake P., Schedin F., Mayorov A.S., Yuan S., Katsnelson M.I., H Cheng., Strupinski W., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Grigorieva I.V., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Geim A.K. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon // *Small.* – 2010. – V. 6. – P. 2877-2844.
65. Ukraintseva E.A., Chekhova G.N., Pinakov D.V. Thermodynamic characteristics of thermal dissociation of inclusion compounds based on graphite fluorides // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2011. – V. 105. – P. 287-292.
66. Asanov I.P., Bulusheva L.G., Dubois M., Yudanov N.F., Alexeev A.V., Makarova T.L., Okotrub A.V. Graphene nanochains and nanoislands in the layers of room-temperature fluorinated graphite // *Carbon.* – 2013. – V. 59. – P. 518-529.
67. Nakajima T., Molnier M., Motoyama M. Structure of Fluorine-graphite Intercalation Compounds // *Carbon.* – 1991. – V. 29. – P. 429-437.
68. Lee J.H., Koon G.K.W., Shin D.W., Fedorov V.E., Choi J.-Y., Yoo J.-B., Özyilmaz B. Property Control of Graphene by Employing “Semi-Ionic” Liquid Fluorination // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – P. 3329-3334.
69. Antonova I.V., Kurkina I.I., Nebogatikova N.A., Komonov A.I., Smagulova S.A. Films fabricated from partially fluorinated graphene suspension: structural, electronic properties and negative differential resistance // *Nanotechnology.* – 2017. – V. 28. – P. 074001.
70. Robinson J.T., Burgess J.S., C Junkermeier.E., Badescu S.C., Reinecke T.L., Perkins F.K., Zalalutdniov M.K., Baldwin J.W., Culbertson J.C., Sheehan P.E., Snow E.S. Properties of Fluorinated Graphene Films // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10. – P. 3001-3005.
71. Wang X., Dai Y., Gao J., Huang J., Li B., Fan C., Yang J., Liu X. High-yield Production of Highly Fluorinated Graphene by Direct Heating Fluorination of Graphene-oxide // *ACS Appl. Mater. Inter.* – 2013. – V. 5. – N. 17. – P. 8294-8299.

72. Zhang H., Fan L., Dong H., Zhang P., Nie K., Zhong J., Li Y., Guo J., Sun X. Spectroscopic Investigation of Plasma-Fluorinated Monolayer Graphene and Application for Gas Sensing. *ACS appl. Mat. Int.* – 2016. – V. 8. – N. 13. – P. 8652-8661.
73. Ho K., Liao J., Huang C., Hsu C., Zhang W., Lu A., Li L., Lai C., Su C. One-Step Formation of a Single Atomic-Layer Transistor by the Selective Fluorination of a Graphene Film // *Small.* – 2014. – V. 10. – P. 989-998.
74. Tahara K., Iwasaki T., Matsutani A., Hatano M. Effect of radical fluorination on mono- and bi-layer graphene in Ar/F₂ plasma // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – V. 101. – P. 163105.
75. Wang Z., Wang J., Li Z., Gong P., Liu X., Zhang L., Ren J., Wang H., Yang S. Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination // *Carbon.* – 2012. – V. 50. – P. 5403-5410.
76. Samanta K., Some S., Kim Y., Yoon Y., Min M., Lee S.M., Park Y., Lee H. Highly hydrophilic and insulating fluorinated reduced graphene oxide // *Chem. Commun.* – 2013. – V. 49. – N. 79. – P. 8991-8993.
77. Chang H., Cheng J., Liu X., Gao J., Li M., Li J., Tao X., Ding F., Zheng Z. Facile Synthesis of Wide-Bandgap Fluorinated Graphene Semiconductors // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V. 17. – P. 8896-8903.
78. Wang Z., Wang J., Li Z., Gong P., Ren J., Wang H., Han X., Yang S. Cooperatively exfoliated fluorinated graphene with full-color emission // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2 – P. 11681-116860.
79. Gong P., Wang Z., Wang J., Wang H., Li Z., Fan Z., Xu Y., Han X., Yang S. One-pot sonochemical preparation of fluorographene and selective tuning of its fluorine coverage // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 16950-16956.
80. Zhu M., Xie X., Guo Y., Chen P., Ou X., Yu G., Liu M. Fluorographene nanosheets with broad solvent dispersibility and their applications as a modified layer in organic field-effect transistors // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 20992-21000.
81. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Kibis L.S., Boronin A.I., Pazhetnov E.M., Zaikovskii V.I., Fedorov V.E. Synthesis, Properties, and Dispersion of Few-Layer Graphene Fluoride // *Chem. Asian J.* – 2013. – V. 8. – N. 9. – P. 2015-2022.
82. Touhara H., Okino F. Property control of carbon materials by fluorination // *Carbon.* – 2000. – V. 38. – P. 241-267.

83. Shin D., Jung H., Han S.S., Choi C.H., Lee H., Park N. Microscopic nature of mobile fluoride anions on sp^2 carbon surfaces // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – V. 570. – P. 85-89.
84. Fei W., P Long., Feng Y., Li Y. Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications // *Adv. Sci.* – 2016. – V. 3. – P. 1500413.
85. Karlicky F., Datta K.K.R., Otyepka M., Zboril R. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives // *ACS Nano.* – 2013. – V. 7. – N. 8. – P. 6434-6464.
86. Sofo J.O., Chaudhari A.S., Barber G.D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75. – P. 153401.
87. Chandrachud P., Pujari B.S., Haldar S., Sanyal B., Kanhere D.G. A systematic study of electronic structure from graphene to graphane // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22. – P. 465502.
88. Elias D.C., Nair R.R., Mohiuddin T.M.G., Morozov S.V., Blake P., Halsall M.P., Ferrari A.C., Boukhvalov D.W., Katsnelson M.I., Geim A.K., Novoselov K. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane // *Science.* – 2009. – V. 323. – P. 610-613.
89. Balog R., Jorgensen B., Nilsson L., M Andersen., Rienks E., Bianchi M., Fanetti M., Lægsgaard E., Baraldi A., Lizzit S., Sljivancanin Z., Besenbacher F., Hammer B., Pedersen T.G., Hofmann P., Hornekær L. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 315-319.
90. Pulci O., Gori P., Marsili M., Garbuio V., Seitsonen A.P., Bechstedt F., Cricenti A., del Sole R. Electronic and optical properties of group IV two-dimensional materials // *R. Phys. Status Solidi A.* – 2010. – V. 207. –N. 2. – P. 291-299.
91. Zhang J., Liu X., Neri G., Pinna N. Nanostructured Materials for Room-Temperature Gas Sensors // *Adv. Mater.* – 2016. – V. 28. – P. 795-831.
92. Franke M.E., Koplín T.J., Simon U. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? // *Small.* – 2006. – V. 2. – N. 1. – P. 36-50.
93. Honeywell Multi-Gas Detector, <http://www.raesystems.com>.
94. Zhang T., Mubeen S., Myung N.V., Deshusses M.A. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19. – P. 332001.
95. Basu S., Bhattacharyya P. Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors // *Sens. Actuators B.* – 2012. – V. 173. – P. 1-21.

96. Zhang L., Aboagye A., Kelkar A., Lai C., Fong H. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications // *J. Mater. Sci.* – 2014. – V. 49. – P. 463-480.
97. Wehling T.O., Novoselov K.S., Morozov S.V., Vdovin E.E., Katsnelson M.I., Geim A.K., Lichtenstein A.I. Molecular doping of graphene // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 173-177.
98. Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: A first-principles study // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – P. 125416-125422.
99. Huang B., Li Z.Y., Liu Z.R., Zhou G., Hao S.G., Wu J., Gu B.-L., Duan W. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P.13442-13446.
100. Moradian R., Mohammadi Y., Ghobadi N. Investigation of gas sensing properties of armchair graphene nanoribbons // *J. Phys.-Condens. Mat.* – 2008. – V. 20. – P. 425211.
101. Zhang Y.-H., Chen Y.-B., Zhou K.-G., Liu C.-H., Zeng J., Zhang H.-L., Peng Y. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – P. 185504.
102. Dai J., Yuan J., Giannozzi P. Gas adsorption on graphene doped with B, N, Al, and S: A theoretical study // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – P. 95. – P. 232105.
103. Tang S., Cao Z. Adsorption of nitrogen oxides on graphene and graphene oxides: Insights from density functional calculations // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 044710.
104. Choi Y.R., Yoon Y.-G., Choi K.S., Kang J.H., Shim Y.-S., Kim Y.H., Chang H.J., Lee J.-H., Park C.R., Kim S.Y., Jang H.W. Role of oxygen functional groups in graphene oxide for reversible room-temperature NO₂ sensing // *Carbon.* – 2015. – V. 91. – P. 178-187.
105. Tang S., Cao Z. Adsorption and Dissociation of Ammonia on Graphene Oxides: A First-Principles Study // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 8778–8791.
106. Peng Y., Li J. Ammonia adsorption on graphene and graphene oxide: a first-principles study // *Front. Environ. Sci. Eng.* – 2013. – V. 7. – P. 403-411.

107. Mattson E.C., Pande K., Unger M., Cui S., Lu G., Gajdardziska-Josifovska M., Weinert M., Chen J., Hirschmugl C.J. Exploring Adsorption and Reactivity of NH₃ on Reduced Graphene Oxide // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117. – P. 10698-10707.
108. He Q., Wu S., Yin Z., Zhang H. Graphene-based electronic sensors // *Chem. Sci.* – 2012. – V. 3. – P. 1764-1772.
109. Sreeprasad T.S., Berry V. How Do the Electrical Properties of Graphene Change with its Functionalization? // *Small.* – 2013. – V. 9. – P. 341-350.
110. Yavari F., Chen Z., Thomas A.V., Ren W., Cheng H.-M., Koratkar N. High Sensitivity Gas Detection Using a Macroscopic Three-Dimensional Graphene Foam Network // *Sci. Rep.* – 2011. – V. 1. – P. 166.
111. Varghese S.S., Lonkar S., Singh K.K., Swaminathan S., Abdala A. Recent advances in graphene based gas sensors // *Sens. Actuators B.* – 2015. – V. 218. – P. 160-183.
112. Sanyal B., Eriksson O. Molecular adsorption in graphene with divacancy defects // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 113409.
113. Zhang Y.-H., Chen Y.-B., Zhou K.-G., Liu C.-H., Zeng J., Zhang H.-L., Peng Y. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a firstprinciples study // *Nanotechnology.* – 2009. – V. 20. – P. 185504.
114. Han T. H., Huang Y.-K., Tan A.T.L., Dravid V.P., Huang J. Steam etched porous graphene oxide network for chemical sensing // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 15264.
115. Hajati Y., Blom T., Jafri S.H.M., Haldar S., Bhandary S., Shoushtari M.Z., Eriksson O., Sanyal B., Leifer K. Improved gas sensing activity in structurally defected bilayer graphene // *Nanotechnology.* – 2012. – V. 23. – P. 505501.
116. Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A., Urita K., Iijima S. Direct evidence for atomic defects in graphene layers // *Nature.* – 2004. – V. 430. – P. 870-873.
117. Okotrub A.V., Yudanov N.F., Tur V.A., Asanov I.P., Shubin Y.V., Vyalikh D.V., Bulusheva L.G. Perforation of graphite in boiling mineral acid // *Phys. Status Solidi B.* – 2012. – V. 249. – N. 12. – P. 2620-2624.
118. Lee J.H., Shin D.W., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Fedorov V.E., Kim Y.H., Choi J.-Y., Kim J.M., Yoo J.-B. One-Step Exfoliation Synthesis of Easily Soluble Graphite and Transparent Conducting Graphene Sheets // *Adv. Mater.* – 2009. – V. 21. – P. 4383-4387.

119. Bulusheva L.G., Tur V.A., Fedorovskaya E.O., Asanov I.P., Pontiroli D., Ricco M., Okotrub A.V. Structure and supercapacitor performance of graphene materials obtained from brominated and fluorinated graphites // *Carbon*. – 2014. – V. 78. – P. 137-146.
120. Lu G., Park S., Yu K., Ruoff R.S., Ocola L.E., Rosenmann D., Chen J. Toward practical gas sensing with highly reduced graphene oxide: a new signal processing method to circumvent run-to-run and device-to-device variations // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – N. 2. – P. 1154-1164.
121. Li W., Geng X., Guo Y., Rong J., Gong Y., Wu L., Zhang X., Li P., Xu J., Cheng G., Sun M., Liu L. Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive nitric oxide detection // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – N. 9. – P. 6955-6961.
122. Prezioso S., Perrozzi F., Giancaterini L., Cantalini C., Treossi E., Palermo V., Nardone M., Santucci S., Ottaviano L. Graphene oxide as a practical solution to high sensitivity gas sensing // *J. Phys. Chem. C*. – 2013. – V. 117. – P. 10683-10690.
123. Kim H.-Y., Ahn J., Park Y.-M., Lee K.-Y., Kim J. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors // *Curr. Appl. Phys.* – 2010. – V. 10. – P. 1002-1004.
124. 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. – N. 3. – P. 301-306.
125. Ao Z.M., Yang J., Li S., Jiang Q. Enhancement of CO detection in Al doped graphene // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 461. – P. 276-279.
126. Yoon H.J., Jun D.H., Yang J.H., Zhou Z., Yang S.S., Cheng M.M.-C. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet // *Sens. Actuators B*. – 2011. – V. 157. – P. 310-313.
127. Wu W., Liu Z., Jauregui L.A., Yu Q., Pillai R., Cao H., Bao J., Chen Y.P., Pei S.-S. Wafer-scale synthesis of graphene by chemical vapor deposition and its application in hydrogen sensing // *Sens. Actuators B*. – 2010. – V. 150. – P. 296-300.
128. Dua W., Surwade S.P., Ammu S., Agnihotra S.R., Jain S., Roberts K.E., Park S., R.S. Ruoff, S.K. Manohar. All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 2154-2157.

129. Some S., Xu Y., Kim Y., Yoon Y., Qin H., Kulkarni A., Kim T., Lee H. Highly sensitive and selective gas sensor using hydrophilic and hydrophobic graphenes // *Sci. Rep.* – 2013. – V. 3. – P. 1868.
130. Hu N., Wang Y., Chai J., Gao R., Yang Z., Kong E.S.-W., Zhang Y.F. Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide // *Sens. Actuators B.* – 2012. – V. 163. – P. 107-114.
131. Robinson J.T., Perkins F.K., Snow E.S., Wei Z., Sheehan P.E. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – N. 10. – P. 3137-3140.
132. Lu G., Ocola L.E., Chen J. Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P. 083111.
133. Alizadeh T., Hamedsoltani L. Managing of gas sensing characteristic of a reduced graphene oxide based gas sensor by the change in synthesis condition: A new approach for electronic nose design // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. 183. – P. 181-190.
134. Cui S., Pu H., Mattson E.C., Wen Z., Chang J., Hou Y., Hirschmugl C.J., Chen J. Ultrasensitive Chemical Sensing through Facile Tuning Defects and Functional Groups in Reduced Graphene Oxide // *Anal. Chem.* – 2014. – V. 85. – N. 15. – P. 7516-7522.
135. Chung M.G., Kim D.H., Lee H.M., Kim T., Choi J.H., kyun Seo D., Yoo J.-B., Hong S.-H., Kang T.J., Kim Y.H. Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene // *Sens. Actuators B.* – 2012. – V. 166-167. – P. 172-176.
136. Chua C.K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 291-312.
137. Yoo S., Li X., Wu Y., Liu W., Wang X., Yi W. Ammonia Gas Detection by Tannic Acid Functionalized and Reduced Graphene Oxide at Room Temperature // *J. Nanomater.* – 2014. – V. 2014. – P. 1-6.
138. Yuan W., Liu A., Huang L., Li C., Shi G. High-performance NO₂ sensors based on chemically modified graphene // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 766-771.
139. Niu F., Liu J.-M., Tao L.-M., Wang W., Song W.-G. Nitrogen and Silica co-doped graphene nanosheets for NO₂ gas sensing // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1. – N. 20. – P. 6130-6133.

140. Su P.-G., Shieh H.-C. Flexible NO₂ sensors fabricated by layer-by-layer covalent anchoring and in situ reduction of graphene oxide. *Sens. Actuator B.* – 2014. – V. 190. – P. 865-872.
141. Okotrub A.V., Asanov I.P., Yudanov N.F., Babin K.S., Gusel'nikov A.V., Nedoseikina T.I., Gevko P.N., Bulusheva L.G., Osvath Z., Biro L.P. Development of graphene layers by reduction of graphite fluoride C₂F surface // *Phys. Status Solidi B.* – 2009. – V. 246. – N. 11-12. – P. 2545-2548.
142. Okotrub A.V., Babin K.S., Gusel'nikov A.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G. Interaction of NH₃ with the reduced surface of graphite fluoride C₂F // *Phys. Status Solidi B.* – 2010. – V. 247. – N. 11-12. – P. 3039-3042.
143. Im J.S., Bae T.-S., Shin E., Lee Y.-S. Electrical Resistance Behavior of Oxyfluorinated Graphene Under Oxidizing and Reducing Gas Exposure // *J. Nanosci. Nanotechno.* – 2014. – V. 14. – P. 2274-2279.
144. Niu F., Tao L.-M., Deng Y.-C., Wang Q.-H., Song W.-G. Phosphorus doped graphene nanosheets for room temperature NH₃ sensing // *New J. Chem.* – 2014. – V. 38. – N. 6. – P. 2269-2272.
145. Huang L., Wang Z., Zhang J., Pu J., Lin Y., Xu S., Shen L., Chen Q., Shi W. Fully printed, rapid-response sensors based on chemically modified graphene for detecting NO₂ at room temperature // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – V. 6. – P. 7426-7433.
146. Nomani Md.W.K, Shishir R., Qazi M., Diwan D., Shields V.B., Spencer M.G., Tompa G.S., Sbrockey N.M., Koley G. Highly sensitive and selective detection of NO₂ using epitaxial graphene on 6H-SiC // *Sens. Actuators. B.* – 2010. – V. 150. – P. 301-307.
147. 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.
148. Wang Y., Zhang L., Hu N., Wang Y., Zhang Y., Zhou Z., Liu Y., Shen S., Peng C. Ammonia gas sensors based on chemically reduced graphene oxide sheets self-assembled on Au electrodes // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – V. 9. – P. 251.
149. Yun Y.J., Hong W.G., Choi N.-J., Kim B.H., Jun Y. Y, Lee H.-K. Ultra-sensitive and Highly Selective Graphene-Based Single Yarn for Use in Wearable Gas Sensor // *Sci. Rep.* – 2015 – V. 5. – P. 10904.

150. Mao S., Cui S., Lu G., Yu K., Z Wen., Chen J. Tuning gas-sensing properties of reduced graphene oxide using tin oxide nanocrystals // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 11009-11013.
151. Jiang C., Zhang G., Wu Y., Li L., Shi K. Facile Synthesis of SnO₂ Nanocrystalline Tubes by Electrospinning and Their Fast Response and High Sensitivity to NO_x at Room Temperature // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – V. 14. – P. 2739-2747.
152. He Q., Zeng Z., Yin Z., Li H., Wu S., Huang X., Zhang H. Fabrication of Flexible MoS₂ Thin-Film Transistor Arrays for Practical Gas-Sensing Applications // *Small.* – 2012. – V. 8. – N. 19. – P. 2994-2999.
153. Cui S., Pu H., Wells S.A., Wen Z., Mao S., Chang J., Hersam M.C., Chen J. Ultrahigh sensitivity and layer-dependent sensing performance of phosphorene-based gas sensors // *Nat. Comm.* – 2015. – V. 6. – P. 8632.
154. Chung M.G., Kim D.-H., Seo D.K., Kim T., Im H.U., Lee H.M., Yoo J.B., Hong S.-H., Kang T.J., Kim Y.-H. Flexible Hydrogen Sensors using Graphene with Palladium Nanoparticle Decoration // *Sens. Actuators B.* – 2012. – V. 169. – P. 387-392.
155. Zhou L., Shen F., Tian X., Wang D., Zhang T., Chen W. Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity // *Nanoscale.* – 2013. – V. 5. – N. 4. – P. 1564-1569.
156. Rumyantsev S., Liu G., Shur M.S., Potyrailo R.A., Balandin A.A. Selective Gas Sensing with a Single Pristine Graphene Transistor // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 2294-2298.
157. Khan U., O'Neill A., Lotya M., De S., Coleman J.N. High-Concentration Solvent Exfoliation of Graphene // *Small.* – 2010. – V. 6. – N. 7. – P. 864-871.
158. Janssen D., De Palma R., Verlaak S., P Heremans., Dehaen D. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 515. – P. 1433-1438.
159. Shirley D.A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 5. – N. 12. – P. 4709-4714.
160. Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in x-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // *J. Phys. C.* – 1970. – V. 3. – P. 285-291.
161. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – V. 98. – P. 5648-5652.

162. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colic-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 37. – P. 785-789.
163. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H – Pu // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – P. 154104.
164. Goerigk L., Grimme S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – V. 11. – N. 14 – P. 6670-6688.
165. Jaguar, version 7.9. Schrödinger, LLC, New York, NY, 2012.
166. van der Pauw L.J. A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape // *Philips Res. Repts.* – 1958. – V. 13. – P. 1-9.
167. Pearce T.S., Schiffman S.S., Nagle H.T., Gardner J.W. Handbook of machine Olfaction / T.S. Pearce. Wiley-VCH: Weinheim. – 2003. – 624 p.
168. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* – 1918. – V. 40. – P. 1361-1403.
169. Basko D.M., Piscanec S., Ferrari A.C. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80. – P. 165413.
170. Mattevi C., Eda G., Agnoli S., Miller S., Mkhoyan K.A., Celik O., Mastrogiovanni D., Granozzi G., Garfunkel E., Chhowalla M. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin film // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – V. 19. – P. 2577-2583.
171. Nakajima T., Watabe N., Kameda I., Endo M. Preparation and Electrical conductivity of Fluorine-Graphite Fiber intercalation compound // *Carbon.* – 1986. – V. 3. – P. 343-351.
172. Kolesnik-Grey M., Krstic V. Evolution of electrical resistivity in covalently functionalized 2D materials // неопубликованные данные.
173. Sarma S.D., Hwang E.H., Kodiyalam S., Pfeiffer L.N., West K.W. Transport in two-dimensional modulation doped semiconductor structures // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 91. – P. 205304.

174. Punckt C., Muckel F., Wolff S., Aksay I.A., Chavarin C.A., Bacher G., Mertin W. The effect of degree of reduction on the electrical properties of functionalized graphene sheets // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 102. – P. 023114.
175. Plachinda P., Evans D.R., Solanki R. Electronic properties of metal-arene functionalized graphene // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – P. 044103.
176. Mousavi H., Moradian R. Nitrogen and boron doping effects on the electrical conductivity of graphene and nanotube // *Solid State Sci.* – 2011. – V. 13. – P. 1459-1464.
177. F. Withers, T. H. Bointon, M. Dubois, S. Russo, M. F. Craciun. Nanopatterning of Fluorinated Graphene by Electron Beam Irradiation // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 3912–3916.
178. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K.S., Casiraghi C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 3925-3930.
179. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – P. 14095-14107.
180. 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.
181. Fedoseeva Yu.V., Okotrub A.V., Asanov I.P., Pinakov D.V., Chekhova G.N., Tur V.A., Plyusnin P.E., Vyalikh D.V., Bulusheva L.G. Nitrogen inserting in fluorinated graphene via annealing of acetonitrile intercalated graphite fluoride // *Phys. Status Solidi B.* – 2014. – V. 251. – P. 2530-2536.
182. Makotchenko V.G., Pinakov D.V., Logvinenko V.A. The Influence of Dimensional Effects on the Composition and Properties of Polydicarbonfluoride // *Chem. Asian J.* – 2015. – V. 10. – P. 1761-1767.
183. Jankovsky O., Simek P., Sedmidubsky D., Matejkova S., Janousek Z., Sembera F., Pumera M., Sofer Z. Water-soluble highly fluorinated graphite oxide // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – N. 3. – P. 1378-1387.
184. Gupta V., Nakajima T., Ohzawa Y., Zemva B. A study on the formation mechanism of graphite fluorides by Raman spectroscopy // *J. Fluor. Chem.* – 2003. – V. 120. – P. 143-150.

185. Asanov I.P., Okotrub A.V., Gusel'nikov A.V., Yushina I.V., Vyalikh D.V., Bulusheva L.G. Charge-induced formation of thin conducting layers on fluorinated graphite surface // *Carbon*. – 2015. – V. 82. – P. 446-458.
186. Dresselhaus M.S., Jorio A., Souza Filho A.G., Saito R. Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy // *Philos. Trans. R. Soc. A*. – 2010. – V. 368. – P. 5355-5377.
187. Eckmann A., Felten A., Verzhbitskiy I., Davey R., Casiraghi C. Raman study on defective graphene: Effect of the excitation energy, type, and amount of defects // *Phys. Rev. B*. – 2013. – V. 88. – P. 035426.
188. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – V. 9. – P. 1276-1291.
189. 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.
190. Chen X., Yang H., Wu G., Wang M., Deng F., Zhang X., Peng J., Li W. Generation of curved or closed-shell carbon nanostructures by ball-milling of graphite // *J. Cryst. Growth*. – 2000. – V. 218. – P. 57-61.
191. Huang J., Yasuda H., Mori H. Highly curved carbon nanostructures produced by ball-milling // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 303. – P. 130-134.
192. Huang J. HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling // *Acta Mater.* – V. 47. – N. 6. – P. 1801-1808.
193. Zhang S., Zhu L., Song H., Chen X., Wu B., Zhou J., Wang F. How graphene is exfoliated from graphitic materials: synergistic effect of oxidation and intercalation processes in open, semi-closed, and closed carbon systems // *J. Mater. Chem.* – V. 22. – P. 22150-22154.
194. Zhang S., Niu J., Song H., Zhu L., Zhou J., Chen X., J Liu., Hong S., Song R. Can closed shell graphitic materials be exfoliated? Defect induced porphyrin-like graphene from the cooperation of activation and oxidation // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – V. 1. – N. 45. – P. 14103-14107.
195. McAllister M.J., Li J.-L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K. // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 4396-4404.

196. 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 – 46930-46933.
197. Barros E., Demir N., Filho A.S., Filho J.M., Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. Raman spectroscopy of graphitic foams // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 2005. – V. 71. – P. 165422.
198. 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.
199. Okotrub A.V., Yudanov N.F., Asanov I.P., Vyalikh D.V., Bulusheva L.G. Anisotropy of Chemical Bonding in Semifluorinated Graphite C₂F Revealed with Angle-Resolved X ray Absorption Spectroscopy // ACS Nano. – 2013. – V. 7. – N. 1 – P. 65-74.
200. Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sanchez P., Contreras-Garcia J., Cohen A.J., Yang W. Revealing Noncovalent Interactions // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 6498-6506.
201. Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A.B., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., Nobza P., Zboril R., Kim K.S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – P. 6156-6214.
202. Vaupel S., Brutschy B., Tarakeshwar P., Kim K.S. Characterization of Weak NH- π Intermolecular Interactions of Ammonia with Various Substituted π -Systems // J. Am. Chem. Soc. – 2006 – V. 128. – P. 5416-5426.
203. Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Adsorption of small molecules on graphene // Microelectron. J. – 2009. – V. 40. – P. 860-862.
204. M. Ribeiro, Peres N.M.R., Coutinho J., Briddon P.R. Inducing energy gaps in monolayer and bilayer graphene: local density approximation calculations // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 075442.
205. Jeong H.-K., Lee Y.P., Lahaye R.J.W.E., Park M.-H., An K.H., Kim I.J., Yang C.-W., Park C.Y., Ruoff R.S., Lee Y.H. Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – V. 130. – P. 1362-1366.

206. Hunt A., Dikin D.A., Kurmaev E.Z., Boyko T.D., Bazylewski P., Chang G.S., Chang G.S., Moewes A. Epoxide speciation and functional group distribution in graphene oxide paper-like materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – P. 3950-3957.
207. 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.
208. 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 // *ASC Nano.* – 2014. – V. 8. – N. 2. – P. 1375-1383.
209. 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.
210. Shimada T., Mun B.S., Nakai I.F., Banno A., Abe H., Iwasawa Y., Ohta T., Kondoh H. Irreversible Change in the NO Adsorption State on Pt (111) under High Pressure Studied by AP-XPS, NEXAFS, and STM // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 17030-17035.
211. Stöhr J., Jaeger R. Absorption-edge resonances, core-hole screening, and orientation of chemisorbed molecules: CO, NO, and N₂ on Ni (100) // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 26. – P. 4111-4131.
212. Geisler H., Odorfer G., Illing G., Jaeger R., Freud H.-J., Watson G., Plummer E.W., Neuber M., Neumann M. NO₂ Adsorption on Ni (100): a Comparison of NO₂ with CO₂ Adsorption // *Surf. Sci.* – 1990. – V. 234. – P. 237-250.