

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР
ім. Б.І. ВЕРКІНА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Фізико-технічний інститут низьких температур
ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Чередниченко Сергій Володимирович

УДК 538.911

ДИСЕРТАЦІЯ
СИНТЕЗ ТА ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР І КОМПОЗИТИВ

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.



С.В. Чередниченко

Науковий керівник: **Долбин Олександр Вітольдович**,
доктор фізико-математичних наук, професор

Харків 2024

АНОТАЦІЯ

Чередниченко С.В. Синтез та особливості фізичних властивостей вуглецевих наноструктур і композитів — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 — Фізика та астрономія (10 — Природничі науки). — Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2024.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню особливостей нових вуглецевих наноструктур та композитів, зокрема, модифікованого високочастотним розрядом в атмосфері водню термічно відновленого декількашарового оксиду графену (МТВОГ), заснованих на модифікованому графені полімерних композитів та отриманого методом термовакуумної криогенної сублімації гідратованого фулерену C_{60} .

Зокрема, виявлено, що I) обробка високочастотним розрядом в атмосфері водню термічно відновленого декількашарового оксиду графену суттєво змінює його адсорбційні характеристики; II) композитні структури на основі епоксидного компаунду та поліефірної смоли при певних методиках додавання оксиду графену, термічно відновленого оксиду графену (ТВОГ) та МТВОГ набувають ряд значно підвищених механічних характеристик; III) якісно підтверджено можливість отримання стабільного розчину фулерена C_{60} у воді вакуумно-криогенно-сублімаційним методом без використання органічних розчинників.

Експериментальні дослідження сорбційних властивостей виконувались методами термопрограмованої десорбції. Спектральні характеристики гідратованого фулерена C_{60} досліджувалися методом УФ-видимої спектроскопії поглинання, було проведено маспектроскопічний аналіз гідратованого фулерену C_{60} .

У **вступі** наведено обґрунтування актуальності теми дисертаційної роботи. Наведено інформацію про наукові програми, в рамках яких

виконувалася дисертація. Описано мету, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, означено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Зазначено особистий внесок здобувача, надано інформацію про апробацію результатів. Також наведено дані про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **першому розділі** «Вуглецеві наноструктури, їх основні характеристики (огляд літератури)» наведено літературний огляд впливу енергетичного-геометричного стану конденсованого вуглецю на морфологію і сорбційні властивості графену та розглянуті відмінності енергетичної структури графену та фулерену. Окрему увагу приділено фізичній і хімічній модифікації та методам синтезу означених наноструктур.

У **другому розділі** «Методика експерименту, сорбційні властивості відновленого оксиду графена» наведено опис методики отримання та наступної характеристики термічно відновленого оксиду графену (ТВОГ). Також у цьому розділі надано опис розробленого в дисертаційній роботі оригінального методу модифікації ТВОГ шляхом обробки високочастотним імпульсним розрядом в атмосфері водню. Крім того, в розділі наведено опис експериментального устаткування і методик дослідження сорбційних властивостей наноструктур при низьких температурах.

У **третьому розділі** «Вплив обробки імпульсним високочастотним розрядом на сорбційні властивості термічно відновленого оксиду графена» методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію модифіковано зразка ТВОГ, показано, що обробка високочастотним розрядом в середовищі водню приводить до розшарування, тобто деформації вуглецевих площин, збільшення «пор» МТВОГ.

Найважливішими результатами досліджень, котрі демонструють вплив обробки на сорбційні властивості МТВОГ при низьких температурах, можна вважати:

- Виявлено зсув максимуму температурної залежності кількості сорбованого водню до області низьких температур (з 30 К для ТВОГ до 20 К

для МТВОГ). Означене явище може бути спричинено збільшенням міжшарових відстаней, частковим руйнуванням вуглецевих шарів та наявністю хімічної модифікації площин графену воднем в процесі обробки водневою плазмою.

- Аналіз температурних залежностей часів сорбції водню зразком МТВОГ показав уповільнення процесу сорбції в інтервалі 30 - 40 К. Зроблено припущення, що це явище спричинено фізичною взаємодією молекулярного водню з хімічно сорбованими графеном атомами водню, внаслідок чого дифузія молекулярного водню (сорбату) у прошарках між вуглецевими площинами стає утрудненою.

- Визначення кількості хімічно сорбованого зразком МТВОГ водню в інтервалі температур 293–1223 К виявило вихід водню включно до 1223 К, що підтверджує хімічну модифікацію графенових лусок воднем в процесі обробки плазмою. Також при нагріві зразку МТВОГ крім водню спостерігались виходи метану, вуглекислого газу та монооксиду вуглецю, що свідчить про хімічну модифікацію графену. Загальна концентрація хімічно сорбованого зразком МТВОГ атомарного водню становила 15,4 ат. % (або 1,3% маси). Виявлено, що обробка ТВОГ імпульсним газовим розрядом збільшила фізичну сорбцію водню в 1,5 рази.

Результати всіх проведених досліджень підтверджують наявність хімічної модифікації атомами водню зразка ТВОГ в процесі обробки плазмою водню.

Четвертий розділ «Вплив домішки термічно відновленого оксиду графену на механічні властивості полімерних композитів» присвячено створенню та механічним випробуванням полімерних композитів:

- клейовий композит епоксидна смола – оксид графену;
- конструкційний композит поліефірна смола – скловолокно – оксид графену (термічно відновлений та оброблений плазмою водню).

Для створення *епоксидного клейового композиту* використовувався термічно відновлений при температурі 300 °С оксид графену (ТВОГ), який

було отримано хімічною інтеркаляцією графіту з подальшою ексфоціацією. Такий зразок містив не більше 15 ат. % хімічно зв'язаного кисню для забезпечення кращої адгезії ТВОГ до полімером. Для *поліефірного конструкційного композиту* у якості домішок використовувалися ТВОГ і МТВОГ з метою порівняння впливу модифікації графену воднем на механічні властивості композиту.

За результатами стандартних механічних випробувань були отримані такі результати:

- у випадку клейового епоксидного композита міцність клейового з'єднання виросла більше ніж у 3 рази (концентрація ТВОГ 1%/епоксидна смола без затверджувача) порівняно з клейовим з'єднанням з чистою епоксидною матрицею;

- у випадку конструкційного композита поліефірна смола – скловолокно – ТВОГ (концентрація ТВОГ 1мас %/поліефірна смола без затверджувача) мікротвердість виросла до 80%, ударна в'язкість до 37%, міцність при статичному вигині збільшилася на 52 % відносно контрольного зразка без ТВОГ. У разі додавання МТВОГ до поліефірної матриці в тій самій концентрації мікротвердість зросла до 100%, ударна в'язкість до 43 %, міцність при статичному вигині до 54% відносно контрольного зразка.

У **п'ятому розділі** «Отримання та властивості гідратованого фулерену» розглянуто застосування оригінального методу вакуумно-сублімаційного криогенного осадження (*Vacuum-sublimation cryogenic deposition (VS-CD)*) для одержання водно-колоїдного розчину фулерену (*FWCS*).

Показано, що тверда фаза, яка отримана конденсацією суміші пару фулерену C_{60} і пару води на металевій поверхні, охолодженій рідким азотом, після плавлення являє собою стабільний водний колоїдний розчин фулерену C_{60} без застосування будь-якої диспергуючої обробки, наприклад опромінення ультразвуком. Результати характеристики *FWCS* за допомогою, UV-Vis спектроскопії поглинання та їх порівняння з відомими літературними даними

щодо гідратованих фулеренів дали змогу зробити висновок про наявність у FWCS комплексів $C_{60}@ \{H_2O\}_n$ гідратованого фулерену C_{60} .

За допомогою трансмісійної електронної мікроскопії показано, що отриманий VS-CD методом матеріал містить переважно поодинокі молекули та невеликі агломерати C_{60} розміром приблизно 2-5 нм. Мас-спектрометрія з лазерною десорбцією/іонізацією продемонструвала наявність чистого фулерену C_{60} і практичну відсутність будь-яких продуктів його деструкції.

Отримані в дисертаційній роботі результати не тільки поглиблюють фундаментальне знання щодо властивостей вуглецевих структур, але й мають суто практичне значення. Модифікований високочастотним імпульсним розрядом термічно відновлений оксид графену являє собою новий матеріал, який має підвищені характеристики щодо сорбції водню та його зберігання, що може бути використано при створенні водневих паливних комірок. З іншої сторони, цей матеріал може бути застосований для створення нанокompозитів на полімерній основі, які можуть бути використані у якості клеїв або конструкційних матеріалів, які матимуть підвищені механічні характеристики. Такі матеріали є вельми перспективними для використання при створенні елементів конструкцій безпілотних літальних апаратів, у літакобудуванні та аерокосмічній техніці, оскільки мають малу вагу та підвищені експлуатаційні властивості.

Запропонований в роботі криогенний вакуумно-сублімаційний метод отримання колоїдних розчинів фулеренів у воді може бути застосовано для створення стабільних водних комплексів органічних і неорганічних сполук. При цьому, отриманий гідратований фулерен є перспективним для застосувань у біофізичних дослідженнях, у якості молекулярних маркерів та каталізаторів.

Ключові слова: конденсований вуглець, вуглецеві наноструктури, графен, оксид графену, інтеркальований графіт, воднева плазма, багат шарові матеріали, бар'єр хемосорбції, вуглецева гібридизація, кривизна структури, фулерен C_{60} , гідратований фулерен, водний клатрат, низькі температури, UV-

Vis спектроскопія, ІЧ абсорбційна спектроскопія, лазерна десорбційна/іонізаційна мас-спектрометрія (LDI), термопрограмована десорбція.

ABSTRACT

Cherednychenko S. Synthesis and features of carbon nanostructures and composites- Qualifying scientific work on manuscript rights - Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 - "Physics and Astronomy" (10-Natural sciences). B. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2024.

The dissertation is devoted to the study of the features of new carbon nanostructures and composites, in particular, thermally reduced multi-layer graphene oxide (MTGO) modified by a high-frequency discharge in a hydrogen atmosphere, polymer composites based on modified graphene and obtained by the method of thermos-vacuum cryogenic sublimation of hydrated C₆₀ fullerene.

In particular, it was found that I) treatment with a high-frequency discharge in a hydrogen atmosphere of thermally reduced multi-layer graphene oxide (MTRGO) significantly changes its adsorption characteristics; II) composite structures based on epoxy compound and polyester resin with certain methods of adding graphene oxide, thermally reduced graphene oxide (TRGO) and MTRGO acquire a number of significantly increased mechanical characteristics; III) the possibility of obtaining a stable solution of C₆₀ fullerene in water by the vacuum-cryogenic-sublimation method without the use of organic solvents was qualitatively confirmed.

Experimental studies of sorption properties were performed using thermos-programmed desorption methods. Spectral characteristics of hydrated C₆₀ fullerene were studied by UV-visible absorption spectroscopy, mass spectroscopic analysis of hydrated C₆₀ fullerene was carried out.

The introduction provides a rationale for the relevance of the topic of the dissertation. Information is given about the scientific programs within which the dissertation was carried out. The purpose, task, object, subject and research methods are described, the scientific novelty and practical value of the obtained results are defined. The personal contribution of the acquirer is indicated, information is

provided about the approval of the results. Data on the structure and scope of the dissertation work are also provided.

In the **first chapter** "Carbon nanostructures, their main characteristics (literature review)" a literature review of the influence of the energy-geometric state of condensed carbon on the morphology and sorption properties of graphene and the differences in the energy structure of graphene and fullerene are considered. Particular attention is paid to the physical and chemical modification and methods of synthesis of the specified nanostructures.

The **second chapter** "Experimental methodology, sorption properties of reduced graphene oxide" describes the method of obtaining and subsequent characterization of thermally reduced graphene oxide (TRGO). Also, this section provides a description of the original method of modification of TRGO by high-frequency pulsed discharge treatment in a hydrogen atmosphere, developed in the dissertation work. In addition, the chapter describes the experimental equipment and methods of studying the sorption properties of nanostructures at low temperatures.

In the **third chapter**, "The effect of treatment with a pulsed high-frequency discharge on the sorption properties of thermally reduced graphene oxide", the morphology of a modified TRGO sample was investigated by scanning electron microscopy, it was shown that treatment with a high-frequency discharge in a hydrogen environment leads to delamination, i.e., deformation of carbon planes, an increase in the "pores" of MTRGO.

The most important results of studies that demonstrate the effect of processing on the sorption properties of MTRGO at low temperatures can be considered:

- A shift of the maximum temperature dependence of the amount of sorbed hydrogen to the region of low temperatures was revealed (from 30 K for TRGO to 20 K for MTRGO). This phenomenon can be caused by an increase in interlayer distances, partial destruction of carbon layers, and the presence of chemical modification of graphene planes with hydrogen in the process of hydrogen plasma treatment.

- Analysis of the temperature dependence of hydrogen sorption times by the MTRGO sample showed a slowdown of the sorption process in the range of 30-40 K. It is assumed that this phenomenon is caused by the physical interaction of molecular hydrogen with hydrogen atoms chemically sorbed by graphene, as a result of which diffusion of molecular hydrogen (sorbate) in the interlayers between carbon planes becomes difficult.

- Determination of the amount of hydrogen chemically sorbed by the MTRGO sample in the temperature range of 293–1223 K revealed the release of hydrogen up to and including 1223 K, which confirms the chemical modification of graphene scales with hydrogen during plasma treatment. Also, during heating of the MTRGO sample, in addition to hydrogen, methane, carbon dioxide, and carbon monoxide were released, which also indicates chemical modification of graphene. The total concentration of atomic hydrogen chemically sorbed by the MTRGO sample was 15.4 atoms. % (or 1.3% by mass). It was found that the treatment of TRGO with a pulsed gas discharge increased the physical sorption of hydrogen by 1.5 times.

The results of all conducted studies confirm the presence of chemical modification of the TRGO sample with hydrogen atoms in the process of hydrogen plasma treatment.

The **fourth chapter** "The influence of the admixture of thermally reduced graphene oxide on the mechanical properties of polymer composites" is devoted to the creation and mechanical testing of polymer composites:

- adhesive composite epoxy resin - graphene oxide;
- structural composite polyester resin - glass fiber - graphene oxide (thermally restored and treated with hydrogen plasma).

To create an epoxy adhesive composite, thermally reduced at a temperature of 300 °C, graphene oxide (TRGO), which was obtained by chemical intercalation of graphite with subsequent exfoliation, was used. Such a sample contained no more than 15 at. % of chemically bound oxygen to ensure better adhesion of TRGO to the polymer. For the polyester construction composite, TRGO and MTRGO were used

as impurities in order to compare the effect of graphene modification with hydrogen on the mechanical properties of the composite.

According to the results of standard mechanical tests, the following results were obtained:

- in the case of an adhesive epoxy composite, the strength of the adhesive joint increased more than 3 times (TRGO concentration 1%/epoxy resin without hardener) compared to an adhesive joint with a pure epoxy matrix;

- in the case of the polyester resin – glass fiber – TRGO structural composite (TRGO concentration 1 wt. %/polyester resin without hardener), microhardness increased to 80%, impact strength to 37%, static bending strength increased by 52% compared to the control sample without TRGO. When MTRGO was added to the polyester matrix in the same concentration, the microhardness increased to 100%, the impact toughness to 43%, and the static bending strength to 54% compared to the control sample.

In the fifth chapter, "Preparation and properties of hydrated fullerene", the application of the original method of vacuum-sublimation cryogenic deposition (VS-CD) for the preparation of water-colloidal solution of fullerene (FWCS) is considered.

It is shown that the solid phase obtained by condensation of a mixture of C_{60} fullerene vapor and water vapor on a metal surface cooled by liquid nitrogen, after melting, is a stable aqueous colloidal solution of C_{60} fullerene without the use of any dispersing treatment, such as ultrasound irradiation. The results of the FWCS characterization using UV-Vis absorption spectroscopy and their comparison with known literature data on hydrated fullerenes made it possible to conclude that the $C_{60}@ \{H_2O\}_n$ hydrated fullerene C_{60} complexes are present in the FWCS.

With the help of transmission electron microscopy, it is shown that the material obtained by the VS-CD method contains mostly single molecules and small agglomerates of C_{60} with a size of approximately 2-5 nm. Laser desorption/ionization mass spectrometry demonstrated the presence of pure fullerene C_{60} and the virtual absence of any degradation products.

The results obtained in the dissertation work not only deepen fundamental knowledge about the properties of carbon structures, but also have purely practical significance. Thermally reduced graphene oxide modified by a high-frequency pulsed discharge is a new material that has improved characteristics in terms of hydrogen sorption and storage, which can be used in the creation of hydrogen fuel cells. On the other hand, this material can be used to create polymer-based nanocomposites that can be used as adhesives or structural materials that will have increased mechanical characteristics. Such materials are very promising for use in the creation of structural elements of unmanned aerial vehicles, in aircraft construction and aerospace engineering, as they have low weight and enhanced operational properties.

The proposed cryogenic vacuum-sublimation method of obtaining colloidal solutions of fullerenes in water can be used to create stable aqueous complexes of organic and inorganic compounds. At the same time, the obtained hydrated fullerene is promising for applications in biophysical research, as molecular markers and catalysts.

Keywords: condensed carbon, carbon nanostructures, graphene, graphene oxide, intercalated graphite, hydrogen plasma, multilayer materials, chemical sorption barrier, carbon hybridization, curvature of the structure, fullerene C₆₀, hydrated fullerene, water clathrate, low temperatures, UV-Vis spectroscopy, IR absorption spectroscopy, laser desorption/ionization mass spectrometry (LDI), thermos-programmed desorption.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

дисертації:

1. A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, R. M. Basnukaeva, M. V. Khlistyuck, **S. V. Cherednychenko**, The impact of treating graphene oxide with a pulsed high-frequency discharge on the low-temperature sorption of hydrogen, *Low Temperature Physics*, 46, 293 (2020). <https://doi.org/10.1063/10.0000701>, (Q3).
2. N. A. Vinnikov, **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, V. B. Eselson, V. G. Gavrillo, R. M. Basnukaeva, and A. M. Plokhotnichenko, The new approach for obtaining aqueous solutions of fullerene $C_{60} @ \{H_2O\}_n$ by the cryogenic sublimation method *Low Temperature Physics*, 48, 336 (2022). <https://doi.org/10.1063/10.0009739> (Q3).
3. **S. V. Cherednichenko**, G. V. Andrievsky, N. A. Vinnikov, A. V. Dolbin, M. V. Kosevich, V. S. Shelkovsky, et al., Raman, UV-Vis, MS, and IR characterization of molecular-colloidal solution of hydrated fullerenes C_{60} obtained using vacuum-sublimation cryogenic deposition method. Is the C_{60} molecule truly highly hydrophobic?, *Low Temperature Physics*, 50, 248 (2024). <https://doi.org/10.1063/10.0024965> (Q3).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

4. R. M. Basnukaeva, A. V. Dolbin, V. B. Eselson, V. G. Gavrillo, N. A. Vinnikov, M. V. Khlistuck, **S. V. Cherednychenko**, “Effect of cold plasma treatment on low-temperature sorption by thermally reduced graphene oxide” in Book of Abstract of the International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020» (CM<P 2020), Ukraine, Kharkiv, June 8-14, 2020.

5. **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, R. M. Basnukaeva, "Graphene-based nanocomposite adhesive compounds" in Book of Abstract of the International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021» (CM<P 2021), Ukraine, Kharkiv, June 6-12, 2021.
6. R. M. Basnukaeva, A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, A. M. Plohotnichenko, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, **S. V. Cherednychenko**, "Electrophysical properties of aqueous colloidal solutions of aqueous colloidal solutions of C_{60} " in Book of Abstract of the International Advanced Research Workshop "Thermal conductivity of solid states at low temperature", Ukraine, Kharkov, June 8, 2021.
7. **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, "Preparation of colloidal aqueous solution of C_{60} fullerene by the sublimation method and its optical/electrophysical properties" in Book of Abstract of the 7th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» (NBP 2021), Ukraine, Kharkov, October 4-8, 2021.
8. **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, G. I. Dovbeshko¹, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, R. M. Basnukaeva, "Optical properties of aqueous colloidal solution of fullerenes C_{60} " in Book of Abstract of the III International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2023» (CM & LTP 2023), Ukraine, Kharkov, June 5-11, 2023.
9. **S. Cherednychenko**, N. Vinnikov, V. Boiko, G. Dovbeshko, A. Dolbin, "Spectroscopic and electrophysical studies of a solution of fullerene C_{60} molecules in water" in Book of Abstract of the 8th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» (NBP 2023), Ukraine, Kyiv, October 3-6, 2023.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ, ЇХ ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ (огляд літератури)	25
1.1 Загальні характеристики вуглецю.....	25
1.2 Гібридизація, «змішування» енергетичних підрівнів	25
1.3 Конденсований вуглець	28
1.4 Ступінь гібридизації конденсованого стану низьковимірних структур.....	30
1.5 Фулерен, кривизна моноатомного шару вуглецю.....	32
1.6 «Злам» шару графену, коливання графенової площини.....	40
1.7 Взаємодія графену з воднем, хемосорбція водню.....	44
1.8 Теорія іонного (H^+) бомбардування шару графену з метою виявлення бар'єру хемосорбції.....	46
1.9 Оксид Графену (ОГ, GO).....	52
1.10 Методи отримання графену	55
Висновки до Розділу 1	56
Вибір завдань досліджень.....	57
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ, СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ	59
2.1 Методи отримання оксиду графену.....	59
2.2 Отримання оксиду графену.....	62
2.3 Модифікація відновленого оксиду графену височастотним розрядом в атмосфері газового водню H_2	67
2.4 Сорбційні дослідження.....	68

2.5	Методика сорбційно-десорбційних досліджень даної дисертаційної роботи	72
	Висновки до Розділу 2	74
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ОБРОБКИ ТЕРМІЧНО ВІДНОВЛЕННОГО ОКСИДУ ГРАФЕНА ВИСОКО-ЧАСТОТНИМ ІМПУЛЬСНИМ РОЗРЯДОМ НА СОРБЦІЮ ВОДНЮ		75
3.1	Визначення кількості фізично сорбованого водню зразком оксиду графену обробленим плазмою водню	75
3.2	Визначення кількості хімічно сорбованого водню зразком оксиду графену обробленим плазмою водню	81
	Висновки до Розділу 3	84
РОЗДІЛ 4 МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ДОДАВАННЯМ ОКСИДУ ГРАФЕНА.....		86
4.1	Механічні властивості графену.....	86
4.2	Полімерні композити з додаванням оксиду графену.....	86
4.3	Епоксидний клей з додаванням термічно відновленого оксиду графену, механічні властивості	88
4.4	Механічні властивості композиту поліефірна смола – скловолокно – оброблений плазмою водню термічно відновлений графеноксид	91
	Висновки до Розділу 4	93
РОЗДІЛ 5 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРАТОВАНОГО ФУЛЕРЕНУ C ₆₀		95
	Загальні характеристики фуллеренгідрату	95
5.1	Методи отримання водного розчину C ₆₀	97
5.2	Конденсація суміші парів C ₆₀ та води.....	99
5.3	Устаткування для отримання твердої фази водного розчину C ₆₀	101

	17
5.4	Процес отримання рідкого розчину C_{60} у воді..... 103
5.5	Дослідження отриманої суспензії $C_{60}@ \{H_2O\}_n$ 104
5.5.1	UV-Vis спектроскопія поглинання 104
5.5.2	Лазерна десорбційна/іонізаційна мас-спектрометрія (Laser desorption/ionization (LDI) mass spectrometry) 108
5.5.3	ІЧ спектроскопія поглинання 112
	Висновки до Розділу 5 114
	ВИСНОВКИ 115
	Список використаних джерел інформації..... 118
	Додаток А 129
	Додаток Б..... 130

Перелік умовних позначень

ОГ – оксид графену

ТВОГ – термічно відновлений оксид графену

МТВОГ – модифікований термічно відновлений оксид графену

EESL - спектроскопія втрат енергії електронами (electron-energy-loss spectroscopy)

DOS – густина станів (density of states)

MEP – молекулярний електронний потенціал (molecular electrostatic potential)

DFT - теорія функціоналу густини (density functional theory)

CMD - класична молекулярна динаміка (classical molecular dynamics)

MLG - багат шаровий графен (multilayer graphene)

FLG – декілька шаровий, мало шаровий графен (few layer graphene)

CVD – хімічне парове осадження (chemical vapor deposition)

ПЕМ - просвічуюча електронна мікроскопія (TEM - transmission electron microscopy)

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія (SEM – scanning electron microscopy)

АСМ – атомно-силова мікроскопія (AFM – atomic force microscopy)

ESR spectroscopy – електронно-спіново-резонансна спектроскопія (electron spin resonance)

TOF massspectrometry - часпрохідна масспектрометрія (time-of-flight)

VS-CD - вакуумно-криогенно-сублімаційне осадження (Vacuum-sublimation cryogenic deposition)

FWCS- водний розчин фулерену (fullerene water colloidal solution)

ВСТУП

Актуальність теми

Можливість вуглецю приймати певну кількість стабільних енергетичних станів дає змогу контрольовано створювати новітні матеріали та комбінувати ці стани в одному матеріалі.

На момент написання даної дисертаційної роботи вуглецеві структури вже декілька десятиліть використовуються в якості легких високоміцних матеріалів, таких як композити на основі вуглецевих волокон та полімерів з високим показником ударної в'язкості та розривної напруги. Постійно триває пошук нових можливих структур як самого вуглецю у чистому вигляді, так і його комбінацій у взаємодії з іншими елементами.

Однією з суттєвих переваг вуглецю над іншими матеріалами є його біологічна сумісність з живими організмами, це, в сукупності зі здатністю приймати декілька електронних модифікацій, дає змогу створювати нові біологічні добавки та композити, яких немає в навколишній природі. Такі наноструктури як фулерен та подібні замкнуті молекули вже використовуються в якості каталізаторів замість рідкоземельних металів або стабілізаторів реакцій.

Окремо слід відзначити мікропористі вуглецеві матеріали, що мають високі показники пружної деформації, вкрай легкі та мають високі сорбційні характеристики. Ці матеріали утворені із комбінацій вуглецевих атомів з різною гібридизацією.

В даній дисертаційній роботі були зроблені нові кроки у напрямку розуміння властивостей мікро- і нанорозмірних вуглецевих графеноподібних матеріалів, зокрема з точки зору їх взаємодії з воднем. Водень, як домішка насичення та модифікуючий елемент, був обраний виходячи з перспективного застосування вуглецевих структур в біології та полімерних композитах, а також в якості можливого накопичувача водню.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дослідження, які склали дисертаційну роботу, виконані у відділі теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем та проєктів Програмно-цільової та конкурсної тематики НАН України:

- «Термодинамічні властивості нано-структурованих систем, композитів, молекулярних твердих тіл в екстремальних умовах низьких температур» (номер держреєстрації 117U002290, термін виконання 2017-2021 рр.).

- «Створення та дослідження структурних та теплових властивостей просторово-орієнтованих наносистем, нанокомпозитів і складних кристалів для новітніх технологій» (номер держреєстрації 0120U101002, термін виконання 2020-2021 рр.)

- «Теплофізичні властивості, структура та низькотемпературна динаміка наноструктур, кристалічних і аморфних молекулярних систем в умовах екстремальних температур» (номер держреєстрації 0122U001504, термін виконання 2022-2026 рр.)

- «Створення вуглецевих нанокомпозитів із покращеними теплофізичними характеристиками» (номер держреєстрації 0123U102257, термін виконання 2023 р.)

Мета і завдання досліджень

Метою дисертаційної роботи є створення нових вуглецевих наноструктур і композитів та експериментальне встановлення їх фізичних властивостей.

Для досягнення мети ставилися та вирішувалися такі **задачі**:

– експериментально встановити вплив процесу обробки високочастотним імпульсним розрядом в середовищі водню на сорбційні властивості вуглецевих наноструктур при низьких температурах;

- дослідити вплив додавання домішки відновленого оксиду графена на особливості властивостей полімерних композитів;
- дослідити особливості властивостей гідратованого фулерену C_{60} , отриманого вакуумно-криогенно-сублімаційним методом.

Об'єктом дослідження є низькотемпературна сорбція та десорбція водню вуглецевими наноструктурами, механічна міцність полімерних нанокompозитів та вакуумно-криогенно-сублімаційний процес утворення гідратованого фулерену C_{60} .

Предметом дослідження є вплив домішок та дефектів на фізичні властивості вуглецевих наноструктур.

Методи дослідження

Одним з експериментальних методів досліджень є термопрограмована десорбція, оскільки цей метод дуже чутливий до прояву впливу дефектів в низькотемпературній кінетиці сорбції та десорбції наносистемами малих кількостей газів. Він використовувався як високоефективний інструмент визначення малих концентрацій домішкових частинок у вуглецевих наноструктурах в широкому температурному інтервалі.

Синтез гідратованого фулерену був здійснений вакуумно-криогенно-сублімаційним методом.

Дослідження механічних властивостей графенових полімерних нанокompозитів виконано методами наноіндентування та випробуванням на вигин, ударну в'язкість та зсув.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна отриманих в роботі результатів полягає в наступному:

- Вперше виявлено, що обробка високочастотним імпульсним розрядом в атмосфері водню суттєвого підвищує низькотемпературну сорбційну ємність термічно відновленого оксиду графену. Показано, що обробка високочастотним імпульсним розрядом в атмосфері водню термічно

відновленого оксиду графена приводить до хімічної сорбції 1,3 масових % водню.

- Розроблено новий спосіб отримання стабільного колоїдного водного розчину молекул фулерена C_{60} без використання шкідливих домішок. Комплексним використанням спектроскопічних методів та просвічуючої електронної мікроскопії показано, що розчин, який отримано плавленням конденсату водяної пари та сублімованого фулерену на охолоджену рідким азотом поверхню, містить хімічно немодифіковані поодинокі молекули та невеликі кластери C_{60} розміром приблизно 2-5 нм. За даними досліджень було отримано гідратований фулерен C_{60} .

- Виявлено, що введення до полімерної матриці 1 мас.% обробленого високочастотним розрядом термічно відновленого оксиду графена (МТВОГ) збільшує мікротвердість композитного зразка поліефірна смола – скловолокно до 100%, ударної в'язкості до 43%, статичного вигину до 54% відносно контрольного зразка, а також зменшує усадку при полімеризації на 15%.

- Визначено, що введення до 1% термічно-відновленого оксиду графену (ТВОГ) до епоксидного компаунду збільшило у 3 рази міцність на зсув (у разі клейового з'єднання) та суттєво підвищило адгезійні властивості композиту.

Практичне значення отриманих результатів.

Отримані в даній дисертаційній роботі результати не тільки поширюють фундаментальні знання щодо властивостей вуглецевих наноструктур, але й мають суто практичне значення. Модифікований високочастотним імпульсним розрядом термічно відновлений оксид графену являє собою новий матеріал, який є придатним придатний не тільки з точки зору газової сорбції, але й може бути використаний при створенні нанокompозитних матеріалів з полімерною основою, що мають підвищені механічні характеристики. Такі

матеріали є перспективними для використання у аерокосмічній техніці, оскільки мають малу вагу та велику механічну міцність.

Розроблений в роботі криогенний вакуумно-сублімаційний метод отримання колоїдних розчинів фулеренів у воді може бути поширено з точки зору приготування стабільних водних комплексів органічних і неорганічних сполук. Отриманий зазначеним методом гідратований фулерен є перспективним для застосування у біофізичних дослідженнях, у якості молекулярних маркерів та каталізаторів.

Особистий внесок здобувача

Наукові праці [1-3], в яких представлені основні результати дисертаційної роботи, було виконано здобувачем у співавторстві. Постановку задач дослідження здійснював науковий керівник дисертаційної роботи Долбин О.В.

Особистий внесок здобувача полягає в безпосередній участі на всіх етапах проведення експериментальних досліджень, які викладені в даній дисертаційній роботі, зокрема, у підготовці досліджуваних зразків, визначені сорбційних характеристик ТВОГ і МТВОГ, обробці і аналізу результатів досліджень, написанні тексту наукових статей. Здобувач брав пряму участь у розробці експериментальної установки для отримання водного розчину C₆₀ методом VS-CD, створював креслення та здійснював 3D моделювання експериментальної комірки.

Здобувач здійснював виготовлення клейових композитів епоксидна смола-ТВОГ та брав участь у випробуваннях їхніх механічних характеристик.

Апробація результатів дисертації

Більшість результатів викладених в даній дисертаційній роботі були представлені здобувачем на наступних міжнародних наукових конференціях:

- International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020» (CM<P 2020), Ukraine, Kharkiv, June 8-14, 2020;
- II International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021» (CM<P 2021), Ukraine, Kharkiv, June 6-12, 2021;
- 7th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» (NBP 2021), Ukraine, Kharkov, October 4-8, 2021;
- III International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2023» (CM & LTP 2023), Ukraine, Kharkov, June 5-11, 2023.
- 8th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» (NBP 2023), Ukraine, Kyiv, October 3-6, 2023.

Публікації

Результати робіт проведених в рамках даної дисертаційної роботи приведено в 9-ти наукових працях: 3 статей у спеціальних наукових журналах [1-3], які індексуються у наукометричній базі Scopus та 4 тез доповідей у збірниках праць міжнародних конференцій [4-9].

Структура дисертації

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти оригінальних розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та двох додатків. Загальний обсяг дисертації складає 131 сторінку. Робота містить 56 рисунків, 3 таблиці та список використаної літератури з 99 найменувань на 11 сторінках.

РОЗДІЛ 1 ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ, ЇХ ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ (огляд літератури)

Для того, щоб прогнозувати фізичні властивості нових вуглецевих наносистем, а також мати можливість керувати такими властивостями і створювати сполуки з наперед заданими характеристиками, необхідно мати повну (наскільки можливо) інформацію про особливості їхньої поведінки та будови. Зокрема необхідне чітке уявлення щодо впливу гібридизації енергетичних підрівнів конденсованого вуглецю на реакційну спроможність таких наноструктур як графен та фулерен. З цієї точки зору необхідно розглянути взаємозв'язок енергетичних та геометричних аспектів будови низьковимірних вуглецевих структур та відмінний вплив цих аспектів на об'ємні та низьковимірні структури.

1.1 Загальні характеристики вуглецю

Вуглець є шостим елементом періодичної таблиці та зазначений у верхній частині IV стовпчика. Електрично нейтральний атом вуглецю має шість електронів, які займають атомні орбіталі $1s^2$, $2s^2$ та $2p^2$ (рис. 1) в основному стані. Орбіталь $1s^2$ містить два сильно зв'язаних електрона, так званих основних електронів, енергія одного електрона якого приблизно на 285 еВ нижче рівня вакууму¹ (ця орбіталь не бере участь у гібридизації та хімічних зв'язках). Чотири електрони займають орбіталі $2s^2$ і $2p^2$. Електрони, які сприяють хімічному зв'язку, називаються валентними електронами.

1.2 Гібридизація, «змішування» енергетичних підрівнів

Оскільки різниця в енергії між верхнім енергетичним рівнем $2p$ і нижнім рівнем $2s$ у вуглеці відносно мала (4 еВ) порівняно з виграшем в енергії при

¹ Мається на увазі робота виходу (енергія), що необхідна для виходу електрона до рівня вище зони провідності для данного матеріалу (вуглець). Таку термінологію використовують переважно в електронно-емісійній спектроскопії [P. H. Citrin, T. D. Thomas, *J. Chem. Phys.* **57**, 4446 (1972)] та подібних методах.

утворенні хімічних зв'язків, електронні хвильові функції цих чотирьох електронів можуть змішуватися одна з одною (*теорія гібридизації* Лайнуса Полінга), тим самим змінюючи заповнення атомних орбіталей $2s$ і трьох $2p$, що призводить до збільшення енергії зв'язку атома C з сусідніми атомами. Змішування однієї $2s$ -орбіталі з (рисунок 1.1 - 1,2,3) $2p$ -орбіталами визначається sp^n -гібридизацією [10].

З атомами вуглецю відбуваються три основні гібридизації: sp , sp^2 і sp^3 у конденсованому стані. Для вуглецю немає «складних» напрямів для гібридизованих орбіталей в атомі, оскільки атом вуглецю має сферичну (екрануючу ядро) $1s$ -орбіталь як внутрішню оболонку. Цей факт дуже важливий для існування великої кількості різних ізомерів вуглецю [10].

Нижче показано, як змішуються базові атомні орбіталі для отримання збуджених sp , sp^2 і sp^3 орбіталей. Зазвичай хімічні зв'язки тільки sp атомів, або тільки sp^2 атомів, або тільки sp^3 атомів дають кути зв'язку відповідно 180° , 120° та $109,47^\circ$. Однак у фулеренах і вуглецевих нанотрубках п'ятикутне кільце дає інший зв'язок sp^2 (валентні кути, які близькі до sp^2), ніж у плоскому гексагональному кільці (точніше як в пласкій ґратці, що утворена умовно з цих кілець - графен, графіт). Крім того, кривизна вуглецевих нанотрубок, графену або фулерену змінює енергетичний стан зв'язків sp^2 , характерний для площини графіту, і це впливає на їх хімічну та термічну стабільність. Таким чином можна зробити висновок, що у разі збудження конденсований атом вуглецю змінює гібридизацію на менш енергетично вигідну, що дає змогу зберегти зв'язки $C-C$.

На рисунку 1.1 наведено схему зміни енергетичного стану атомів вуглецю з неконденсованого стану ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) до конденсованих: $1s^2, 2s^1, 2p^3$. При утворенні хімічного зв'язку (конденсації) атомів вуглецю їх найвищий енергетичний рівень (перше квантове число, $N=2$) зменшується, однак це пониження залежить від вкладу s орбіталі (другого квантового числа, l) у гібридизацію.

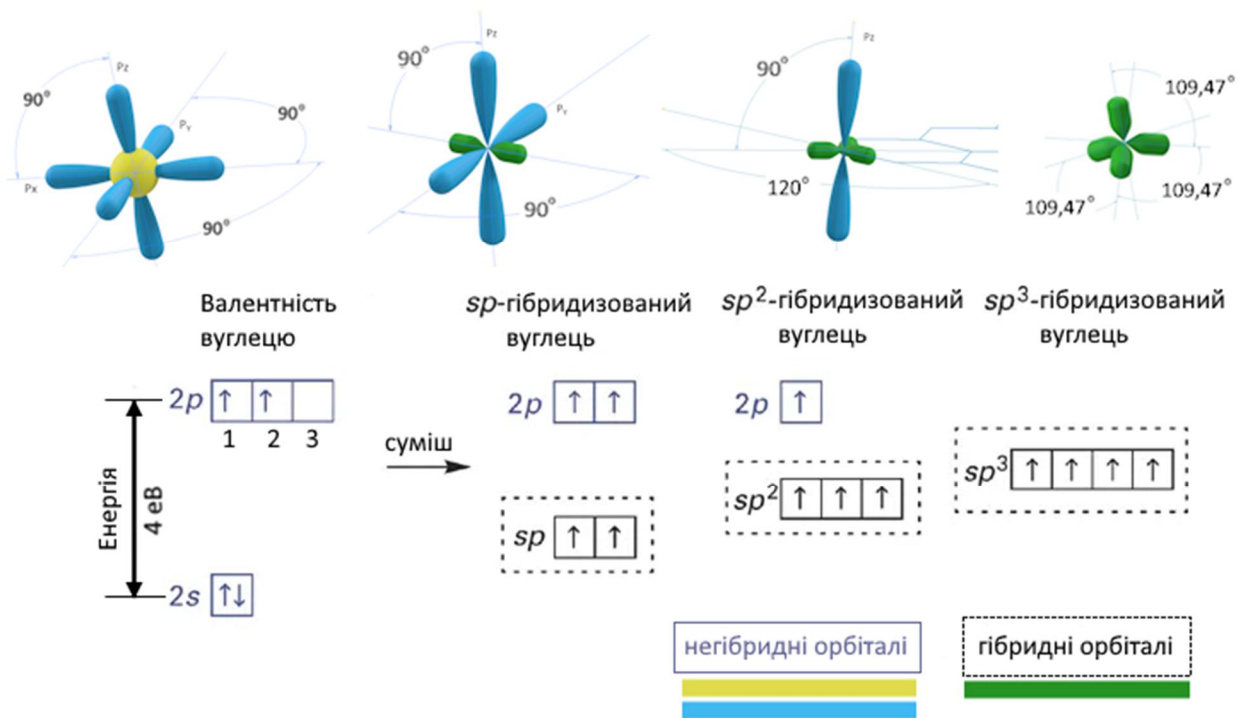


Рис. 1.1. Схема утворення конденсованих станів (сумішей) орбіталей. Всі p (синій колір) електрони показані у локалізованому стані.

Як можна бачити з рисунка 1.1 всі стани, в яких присутній один s електрон вищі за $2s$ підрівень, однак нижчі за $2p$. Найбільше переваження потенційної енергії над кінетичною має sp стан, а отже ланцюгоподібні структури конденсованого вуглецю, начебто, повинні бути найстабільнішим з точки зору хімічної взаємодії та фізичної стійкості. Самим збудженим станом виявляється sp^3 , а отже, оскільки він знаходиться найближче до неконденсованого стану ($N=2$), він є найнестабільнішим. Однак, як буде показано далі, внаслідок наявності двох $2p$ електронів на вищому кінетичному рівні (а отже легко локалізуючих) хімічна активація вуглецевих ланцюгів типу карбіна (sp стан) легша за активацію графіту, графену (sp^2 стан) та sp^3 структур (алмаз, поліетилен, додекаедр).

Слід зазначити, що індекс основного енергетичного рівня $2sp^n$ не використовується при записі гібридизації, їм нехтують, оскільки для всіх видів гібридизації вуглецю цей підрівень трохи нижчий за $2p$ але вищий за $2s$.

1.3 Конденсований вуглець

Аморфний вуглець являє собою плівку осажену методом парового хімічного осаження (CVD). В аморфному вуглеці напрямки найближчих сусідніх атомів змінені, на відміну від правильних тетраедричних напрямків алмазу. При формуванні аморфного вуглецю, зазвичай слід очікувати наявності переважно sp^3 та sp^2 типів гібридизації [10].

Завдяки експериментальному та теоретичному виявленню зсуву рівня вакууму відносно $1s$ рівня атома вуглецю (конденсований аморфний стан) для двох станів sp^2 та sp^3 , був виявлений *поріг енергії*, який необхідно подолати для *переходу* атомів вуглецю (в конденсованому стані) з sp^3 до sp^2 стану, котрий виявився $0,9 \text{ eV}^2$ [11]. Відстань між піками (методика Electron-Energy-Loss spectroscopy EELS) в $0,9 \text{ eV}$ не залежала від щільності атомів в зоні опромінення. Тобто для подолання цього бар'єру необхідно рівномірне опромінення, нагрів всього об'єму матеріалу. У вказаній роботі [11] проводилось дослідження негідрованої та неокисленої чистої плівки ($a - C$) аморфного вуглецю, котра містила зони як sp^2 , так і sp^3 . В даному випадку (EELS) в якості збуджуючого фактора виступає високошвидкісний електронний пучок (до сотень кВ) як в ТЕМ [12].

Виходячи з відомого енергетичного бар'єру для переведення поверхневого (низьковимірного) шару конденсованого вуглецю з одного енергетичного стану (sp^3) до іншого, менш збудженого (sp^2) можна використовувати як електромагнітне опромінення, так і хімічну взаємодію (каталіз), а також бомбардування іонами з відповідною кінетичною енергією. У разі ж необхідності переходу поверхні плівки аморфного вуглецю, графіту або мембрани графену, з менш збудженого sp^2 до більш збудженого sp^3 стану, цей стан треба «зафіксувати» хімічним зв'язуванням всіх валентних електронів атома (атомів) вуглецю.

² $1 \text{ eV} \approx 11605 \text{ Кельвін}$

Як приклад такої «фіксації» можна привести утворення об'ємної ґратки алмазу з атомів тетраедричної просторової конфігурації, чи ланцюгів поліетилену або подібних ланцюгових полімерів. Відрізняє ці два процеси те, що в першому випадку в якості «*фіксуючих*» агентів виступають тільки самі атоми вуглецю, для їх хімічного з'єднання саме у найбільш збудженому (sp^3) стані потрібні високі енергії та щільність (як приклад, утворення алмазу з графіту досягається високою температурою ~ 2000 К та тиском ~ 10 ГПа).

У разі ж утворення поліетилену конденсацією етилену достатньо використання каталізатора та температур від 120 до 260 °С і тиску до 4 МПа. Ця різниця обумовлена, перш за все, низьковимірністю молекул етилену з котрих утворюється ланцюг, а також наявністю атомів водню, котрі виконують роль «*фіксуючих*» агентів. Тобто, чим менш об'ємною є структура конденсованого вуглецю, тим легше її привести до менш стабільного, збудженого стану, тобто вона є більш реакційноздатною, як і у випадку з іншими неуглецевими матеріалами. Ще одним прикладом «*фіксації*» sp^3 стану інеродними сполуками є об'ємний замкнений додекаедр (рис. 1.2) [13].

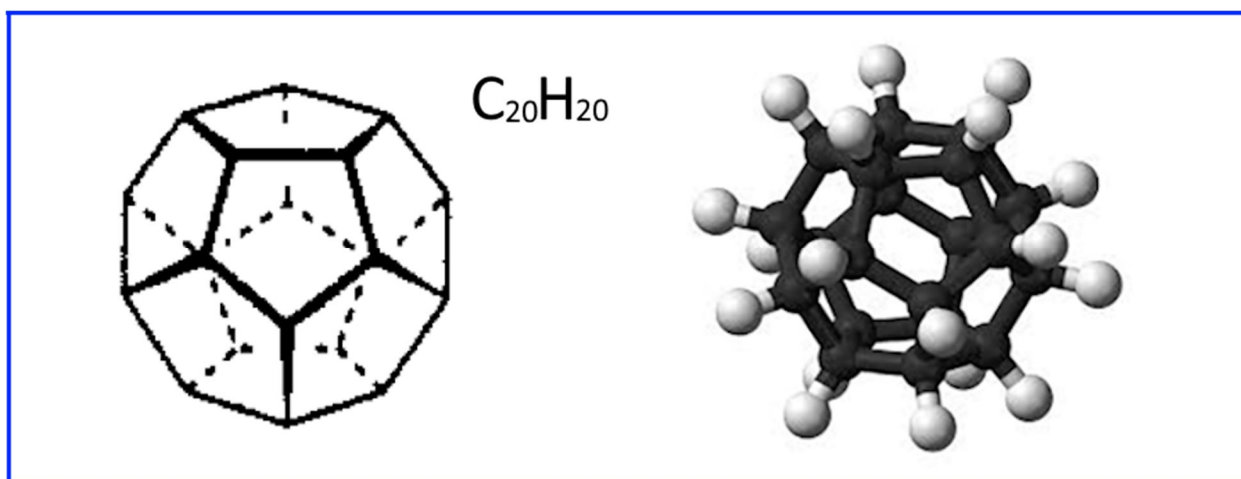


Рис. 1.2. Молекула додекаедра (20 атомів С та Н, 12 п'ятикутників) [13], атоми водню позначаються не завжди (ліворуч).

Саме насиченість атомом водню кожного незадіяного електрона по осі z (sp^3 стан) (Рис.1) атома С і є причиною можливості існування цієї молекули. При спробі видалити атоми водню, молекула розкривається.

Отже тоді постає питання: яким буде найменший розмір та формат максимально збуджених, «*наближених до sp^3* » але стабільних (при нормальних умовах) молекул, структур без хімічної модифікації (стабілізації) іншими елементами ? Тобто чи є така структурна модифікація чистого вуглецю, котра має більшу реакційну здатність ніж графіт, але не є об'ємним алмазом ? Оскільки алмаз досить хімічно інертний внаслідок насичення всіх своїх електронів такими ж сусідніми атомами вуглецю (окрім поверхневого шару). Тобто, чи може існувати структура, котра більш хімічно та термічно стабільна ніж маломірні вуглецеві молекули (карбінові ланцюги, стероли, терпени, тощо)? На протязі десятиліть єдиною відповіддю був аморфний вуглець [14] у вигляді твердої плівки, котрий міг містити як активні зони sp^3 , так і більш стабільні sp^2 .

1.4 Ступінь гібридизації конденсованого стану низьковимірних структур

Вираз «*наближений до sp^3* » було обрано не випадково. Розглянемо *графен*. На рис. 1.3 схематично представлені ідеалізоване *a* та реальне *b* уявлення про графенову мембрану затиснуту на краях по контуру кола, на краях.

На перший погляд графен являє собою поодинокий шар графіту, атоми якого лежать в одній *базальній площині* (Рис. 1.3 а). Ідеалізований графен при 0 К та відсутності біля своєї поверхні та країв збуджуючих іонів, молекул, тощо повинен мати повністю sp^2 стан. Тобто p_z електрони повинні бути делокалізованими (рівномірно розподіленими та замкнутими) по всій мембрані графену.

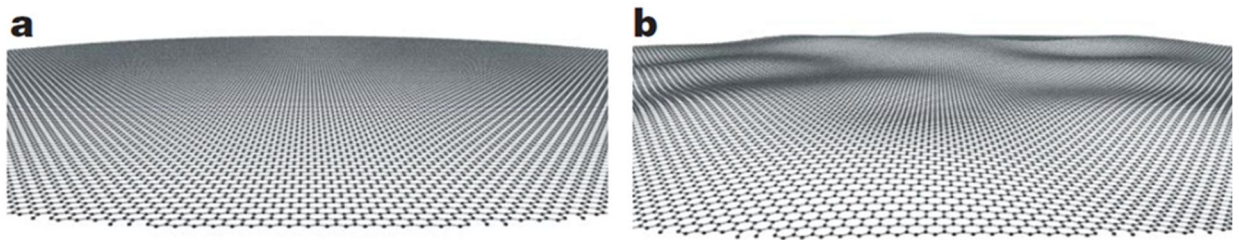


Рис. 1.3. Візуалізація графену: а – уявна ідеалізована площина графену; б – реальний рельєф мембрани графену - гофрування. Модель (b) побудована аналітичними методами на основі експерименту [15].

Іншими словами, кожен такий p_z електрон повинен бути перекритий з p_z електроном одного з трьох сусідніх атомів ґратки, створюючи подвійні зв'язки– π – взаємодія, делокалізація p_z електронів. Але цей π зв'язок не є стабільним, та під дією зовнішніх збудників (температура³, різні види природного опромінення, електростатична взаємодія) цей зв'язок розкривається та утворюється вже з іншим сусіднім вуглецевим атомом. Ця невелика зміна періоду в одних місцях плоскої ґратки, а потім в інших призводить до суттєвих коливань всієї площини графену (Рис.1.3 b)⁴. Тобто нерівномірно відбувається локалізація - делокалізація поверхневої енергетичної зони (π зона, зона провідності), в результаті чого деякі атоми вуглецю геометрично виходять з ідеальної базальної площини графену [16, 15], що повинно впливати на енергетичний стан, суміш $2s$ та $2p$ рівнів. Амплітуда та частота коливань залежить від діаметра контуру фіксації мембрани та факторів збудження.

³ Для активації π зв'язків (локалізації p електронів) шару графену потрібна енергія, співвідносна з енергією взаємодії π електронів між шарами графіту ~ 35 меВ, тобто ~ 406 К (у вакуумі) [17].

⁴ Під терміном «коливання графену» іноді мають на увазі гофрування (Corrugations) на підкладці, що викликано перш за все рельєфом підкладки та способом осадження. В даному тексті мається на увазі мембрана зафіксована по краях.

Отже, оскільки геометричний аспект може бути пов'язаний з енергетичним, а це в свою чергу відображається на хімічних властивостях, то виникають нові *питання*:

- Чи може бути стабільною чиста (без «фіксуєчих» агентів⁵) вуглецева структура з енергетичним станом, якщо не sp^3 , то десь між sp^2 та sp^3 , та яка з них є найстабільнішою ?

- На яку відстань окремий атом вуглецю повинен вийти з базальної площини ідеалізованого графену, або інакше – якою повинна бути кривизна вуглецевого шару щоб окремі атоми (атом) на її максимумі досягли стану sp^3 ?

- Як це впливає на реакційну здатність шару графену ? Спробуємо відповісти на ці питання за порядком.

1.5 Фулерен, кривизна моноатомного шару вуглецю

Такою структурою виявилася вуглецева замкнута клітка, складена з декількох десятків атомів вуглецю. Процес її утворення потребує досить великих енергій, та певного характеру зміни тиску-температури пари вуглецю, що в даному випадку є «*чинниками утворення*» відмінного від sp^2 стану, своєрідним загартуванням метастабільної фази. На рисунку 1.4 приведено фазову діаграму «Тиск/Температура» пари вуглецю-фулерену C₆₀. Крива 2 – практична відсутність дисоціації фулерену, (ступінь дисоціації $\alpha = 0.0001$), крива 3 - практично повна дисоціація фулерену ($\alpha = 0.9999$). На кривій 2 газ складається на 90 % з молекул фулерену, на кривій 3 на 90% з окремих атомів вуглецю. Крива 4 – крива насиченої пари графіту (над графітом).

⁵ Під «*причиною фіксації*» мається на увазі, внутрішні причина знаходження молекули у напруженому стані; під «*чинниками утворення*» - умови отримання молекули; під «*агенти фіксації*» - інородні атоми, що насичують, стабілізують молекулу-структуру вуглецю у sp^3 стані.

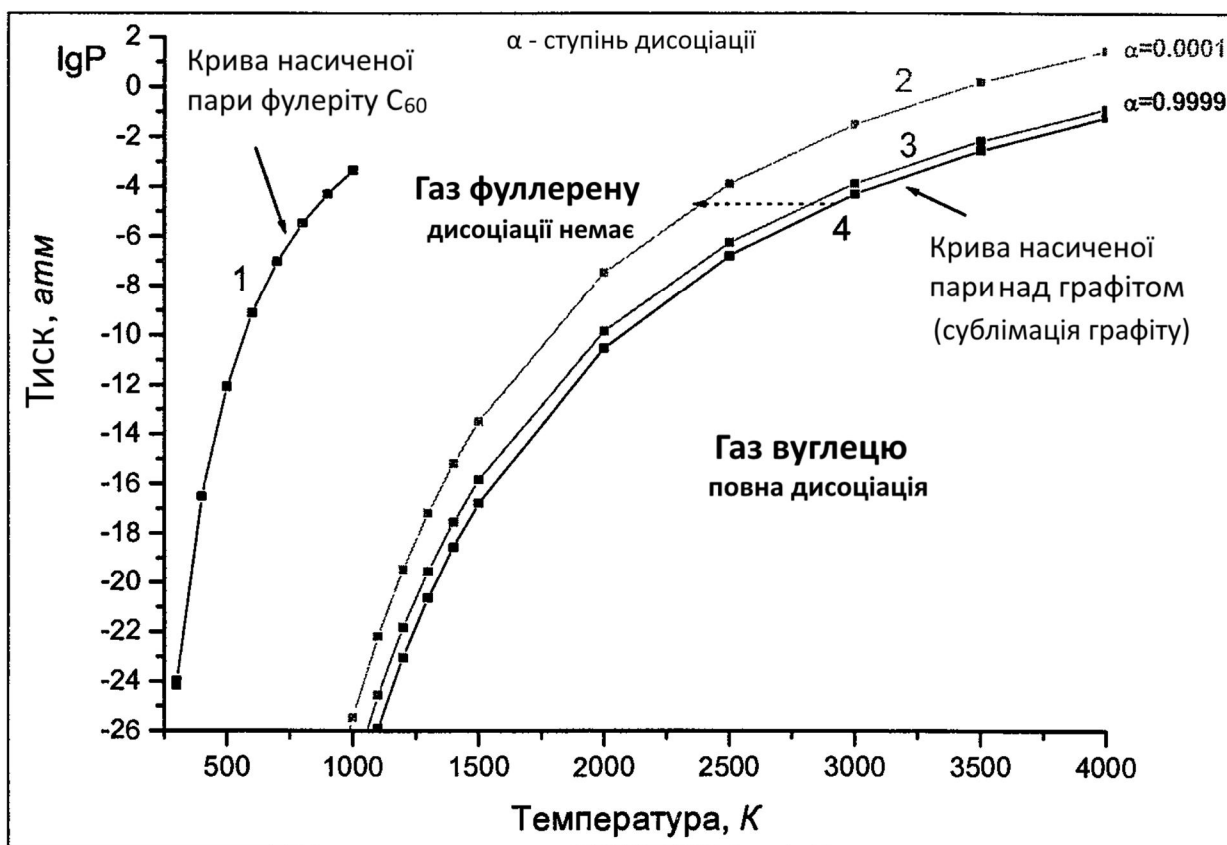


Рис. 1.4. Діаграма переходу газу (пари) фулерен C_{60} – окремі атоми вуглецю [18].

Вираз кількості вкладу s підрівня у гібридизацію (від sp^2 до sp^3) через кривизну моношару конденсованого вуглецю.

Залежність реакційноздатності органічних маломірних молекул від рухомості, ступеня свободи окремих її частин (як рухомість ланок ланцюгових молекул) відома вже давно. Також було помічено, що поліциклічні вуглецеві молекули в деяких реакціях утворюють нестандартні для характерних гібридизацій вуглецю (sp , sp^2 , sp^3) конформації (просторово-енергетичне розміщення атомів в молекулі) [19]. Це також позитивно впливало на реакційноздатність та спорідненість до електрону⁶ вуглецевих молекул.

⁶ Електропозитивний стан молекули (катіон), тобто ненасиченість, можливість молекули приймати електрони, така молекула - електронний акцептор, на відміну від електронного донора, молекули з надлишком електронів (аніон).

Таке явище виявилось залежним від пірамідалізації або пірамідизації молекули.

Врешті рещт, методами квантової хімії (аналітичне визначення хвильових функцій молекул) та векторної алгебри була встановлена залежність енергетичного стану молекули (ступеня внеску компоненти s рівня в інтервалі між sp^2 та sp^3 станами) від кута пірамідизації, що вираховувався відносно ідеальної базальної площини графіту [20] (Рис.1.5). Такий підхід добре узгоджувався з результатами експериментальних досліджень.

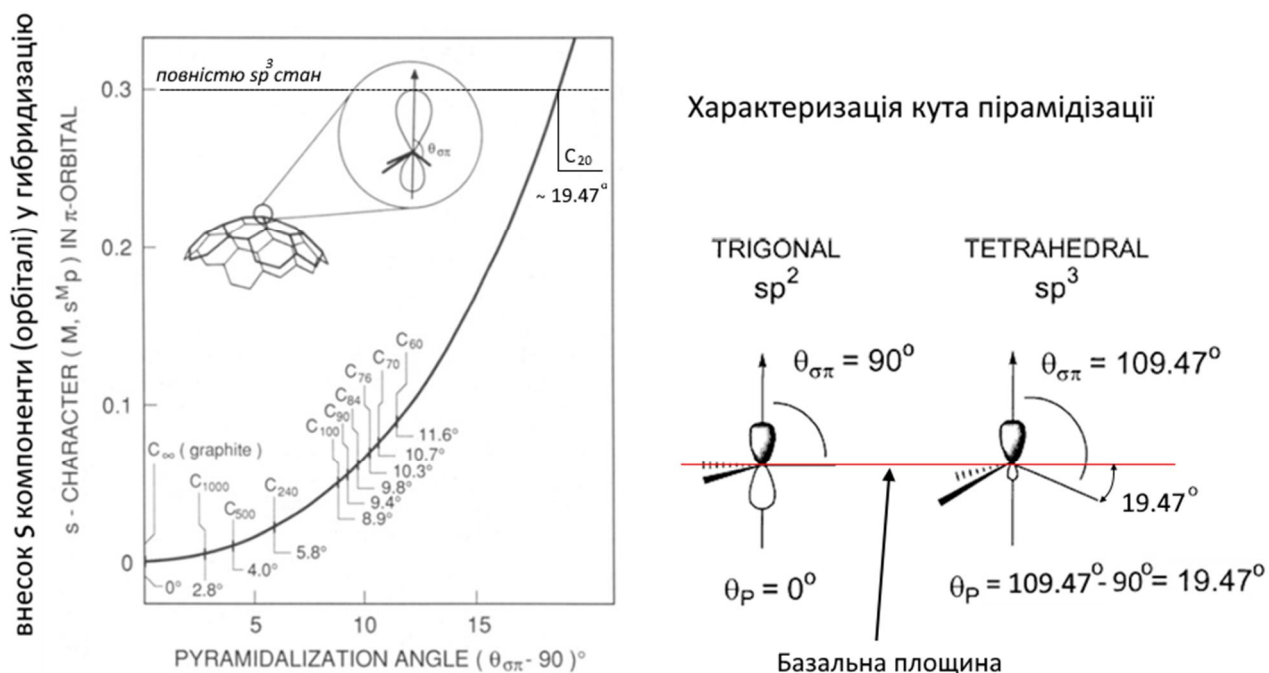


Рис. 1.5 Ступінь гібридизації, як функція *кута пірамідизації* атомів [20]. Максимальна ступінь гібридизації (sp^3) відповідає значенню 0.3 на вертикальній шкалі. Нуль відповідає повній відсутності пірамідизації (базальна площина графіту). Фулерен C_{60} знаходиться ~ на 29 % вгору від 0, якщо взяти 0,3 за 100%.

Хеддоном та колегами було визначено надлишок *енергії внаслідок деформації* (461 ккал/моль) молекули фулерену C_{60} відносно енергії утворення молекули. Це значення становило ~ 80% від енергії утворення молекули C_{60} ($\Delta H_f \sim 600$ ккал/моль). Тому фулерени та всі молекули в котрих присутній

суттєвий⁷ кут пірамідизації (певна конформація зв'язаних атомів С) називають напруженими [21].

Також на ступінь «змішаності» енергетичних рівнів впливає наявність п'ятикутників в фулережах. Схоже, що саме така конформація *не дає атомам вуглецю повністю прийняти sp^3 гібридизацію*. Як показано на прикладі ізольованого пентагонального вуглецевого кільця, релаксованого ще одним атомом (рис 1.6), атом «О», приймає трохи відмінну від тригональної конформацію, що за розрахунком [10] трохи віддаляє його від sp^2 стану до sp .

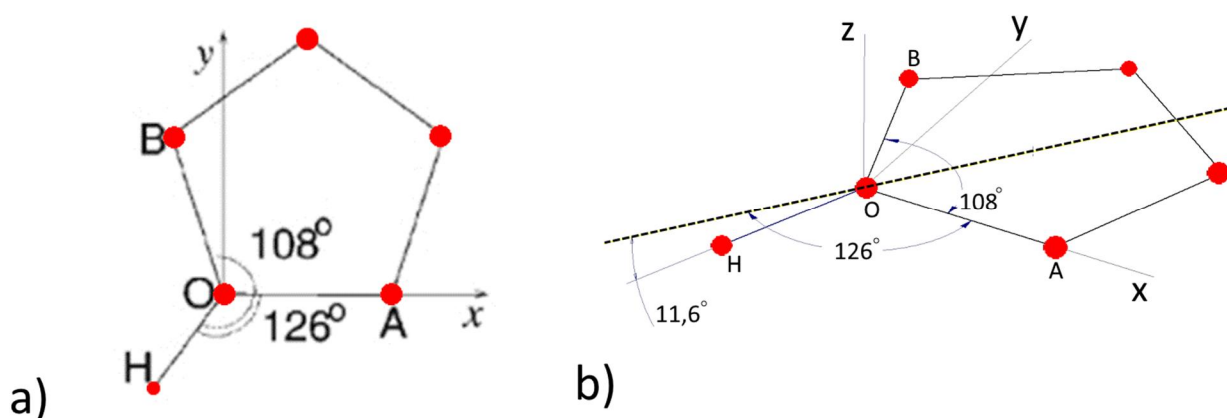


Рис. 1.6 Конформація атома вуглецю (O) у плоскому циклічному п'ятикутнику фулерену C₆₀. А, В, Н – найближчі сусідні атоми. а) – двовимірна схема; б) – тривимірна.

Отже основною «*причиною фіксації*» збудженого стану у фулережах можна вважати *збереження особливого енергетичного стану* «суміші» 2s та 2p підрівнів, чинником котрого є умови утворення спочатку великих кільцевих ланцюгів з маломірних молекул (C₂, C₃,...), які потім, завдяки гарній рухомості ланок, зшиваються у п'яти-шестикутні поліцикли (Рис 1.7), та наявність атомів

⁷ Таким кутом, після якого помітно змінюються реакційні та ароматичні, магнітні властивості поліциклічної молекули можна вважати кут пірамідизації близько 7° [21]. Але властивості також залежать від розміру молекули та інших чинників (див нижче).

- центрів кривизни, пірамідизації (які належать до п'ятикутника і шестикутника) [22]. Але питання конкретного механізму утворення молекул фулерену залишається відкритим.

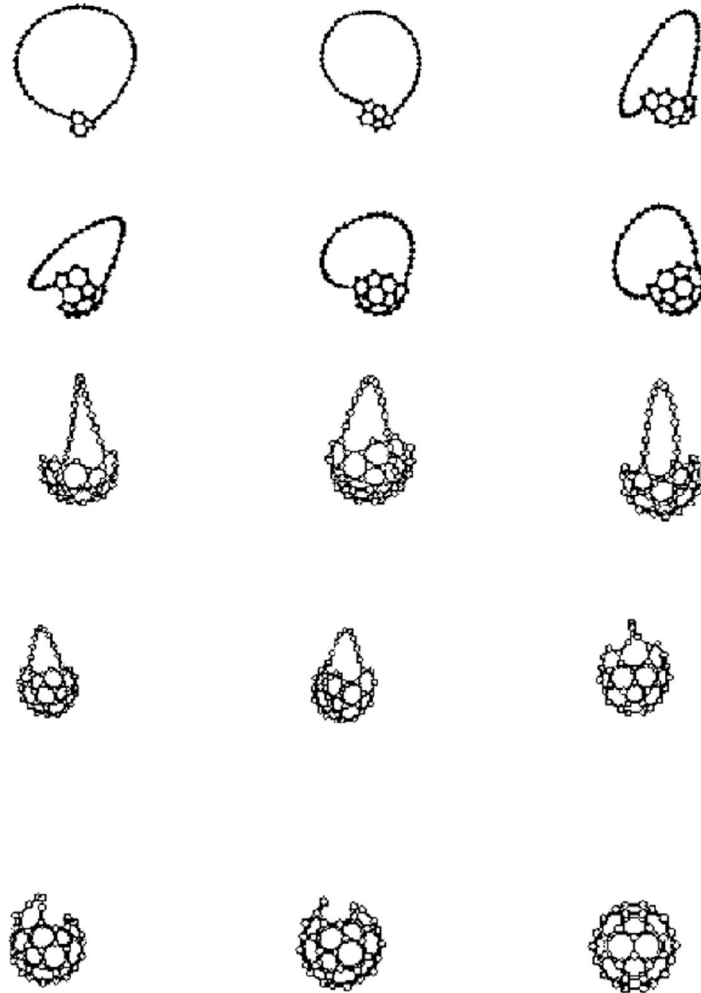


Рис. 1.7. Схема найбільш вірогідного шляху утворення фулерену C_{60} [22].

Оскільки виявилось, що наявність пентагонів характеризує напруженість молекули, дослідниками [23] було виведено правило «ізованих п'ятикутників» (Isolated Pentagon Rule), тобто п'ятикутники фулерену не повинні мати спільних граней, а повинні бути розділені, хоча б по одному шестикутнику на сторону п'ятикутника (Рис. 1.8). Оскільки атоми в вершинах п'ятикутників є центрами напруженості, то конформація, при якій

два атоми (одна грань) належали б до двох п'ятикутників, призвела б до величезної перенапруги, та є нестабільною.

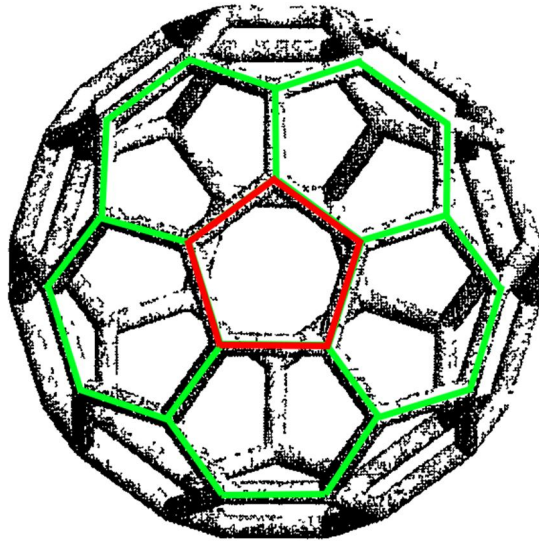


Рис. 1.8. Правило ізольованих п'ятикутників на прикладі фулерену C_{60} [18].

Атоми, які належать до п'ятикутника і шестикутника, є центрами кривизни (пірамідизації), а отже і напруженості молекули. Сусідство п'ятикутників повинно призводити до дуже великих стеричних напружень. Тобто така ситуація є дефектом молекули та суттєво знижує її стабільність.

Отже можна зробити висновок, що повинні існувати й інші, більш великі фулерени, стабільніші за C_{60} .

Якщо півсферу молекули фулерену розглядати як деформований (дефектний⁸) моношар графену (Рис.1.9 а) з певною кількістю п'ятикутників, то чим більша ця молекула (та відносна півсфера), тим менша повинна бути кількість п'ятикутників [18].

⁸ П'ятикутники, семикутники вважаються дефектами ідеальної графенової мембрани [25].

Таблиця 1.1. Деякі властивості молекули фулерену C₆₀ [24].

Діаметр молекули з урахуванням зони дії сил ван дер Ваальса	10,18 Å
Діаметр молекули без урахування зони ван дер Ваальса	7,1 Å
Внутрішній діаметр сфери з урахуванням зони ван дер Ваальса	3,48 Å
Потенціал іонізації (1 ступінь)	7,58 eV (графіт = 5 eV)
Потенціал іонізації (2 ступінь)	11,5 eV
Заборонена зона (band gap)	1,86 eV (Алмаз = 5,47 eV; графіт = 0 eV)

Отже, тим меншою повинна бути її кривизна. Тобто, по мірі наближення кривизни структури до ідеальної базальної площини графіту, ця структура повинна ставати менш напруженою, та її стабільність також начебто повинна рости, але по мірі зменшення напруженості зі збільшенням площини шару графену, він стає більш схильним до коливань. З цієї точки зору найбільш «жорстким» є каркас додекаедра C₂₀H₂₀, який повністю має стан sp³. З чистих фулеренів C₆₀ є найнапруженішою (відносно нормальних умов) молекулою. Наступна за розміром замкнута молекула, утворена у подібних умовах (Рис.1.9 б), та за правилом *ізолюваних п'ятикутників* – C₇₀. На рисунку 1.9 показано тенденцію наближення фулерену до формату нанотрубки зі збільшенням стабільності (відношення кількості шестикутників/п'ятикутників).

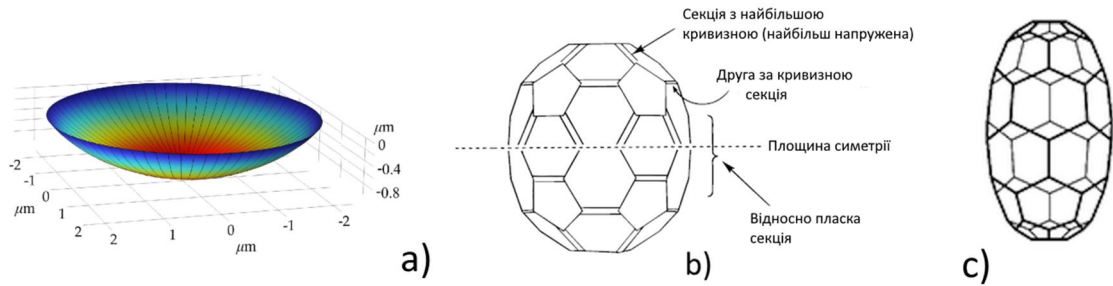


Рис. 1.9. Сферично деформований шар графену (півсфера) [26] а); Фулерен C_{70} б) та трубчатий фулерен с).

Такі структури (див. Рис 1.9 (а)) стабільніші, оскільки, хоч і мають в своїх полюсах п'ятикутники [27], але загорнутий шар графену, не дивлячись на кривизну (напруженість) (див., Рис. 1.9 (с)), стабільніший за молекули C_{60} і C_{70} .

Таким чином, можна констатувати, що найстабільнішим фулереном є замкнута нанотрубка, а не теоретично передбачена модель (Рис.1.10), оскільки в такій замкнутій молекулі гострі вершини є енергетично не вигідними [28]. Оскільки, як це показано на прикладі фіксованої графенової мембрани, її жорсткість зростає з підвищенням температури на відміну від мембрани з незафіксованими краями. Тож, у випадку «розпластаного» фулерену, нагрів призведе до перенапруження гострих вершин, без можливості їх релаксації (як буде показано нижче) після певних температур.

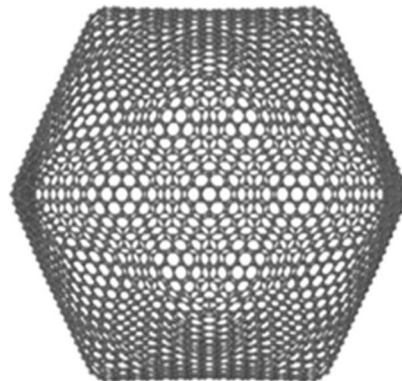


Рис. 1.10. Один з найбільших, теоретично можливих фулеренів [28]

З цього приводу було логічно розібрати, як себе ведуть атоми конденсованого стану вуглецю на згині шару графену.

1.6 «Злам» шару графену, коливання графенової площини

Щоб зрозуміти хімічну стабільність шару графену (а отже відповісти на раніше поставлене питання – *«На яку відстань окремий атом вуглецю повинен вийти з базальної площини ідеалізованого графену, або інакше – якою повинна бути кривизна вуглецевого моноатомного шару щоб окремі атоми (атом) на її максимумі досягли стану sp^3 ?»*), треба повернутись до ефекту гофрованості.

На Рис. 1.11 (а) показано шар графену у вигляді зафіксованої по краях круглої мембрани (умовно у вакуумі), змодельований з урахуванням кімнатної температури з метою виявити змінення жорсткості в залежності від температури (b) [29].

В результаті теоретико-експериментального дослідження⁹ виявилось, що з підвищенням температури ефективна жорсткість згину зростає (Рис. 1.11 d). Для пояснення цього ефекту потрібно констатувати три основні чинники, що впливають на характер коливань мембрани а також впливають на ефективну жорсткість згину:

- Попередня фіксація: якщо (гіпотетично) мембрану зафіксувати по краях при низьких температурах, то внаслідок від'ємного негативного теплового розширення при нагріві з'явиться ще один фактор напруження. Тому подальший нагрів призводить до підвищення ефективної жорсткості згину. Ефективна жорсткість згину незафіксованої мембрани знижується з підвищенням температури.

Збільшення площі зафіксованої по краях мембрани (Рис 1.12) (ентропійний чинник): при збільшенні діаметра мембрани ефективна жорсткість вигину зростає з підвищенням температури, що пояснюється як дія «ентропійної пружини» [29].

⁹ Методами моделювання механіки суцільного середовища (СМ) та молекулярної динаміки.

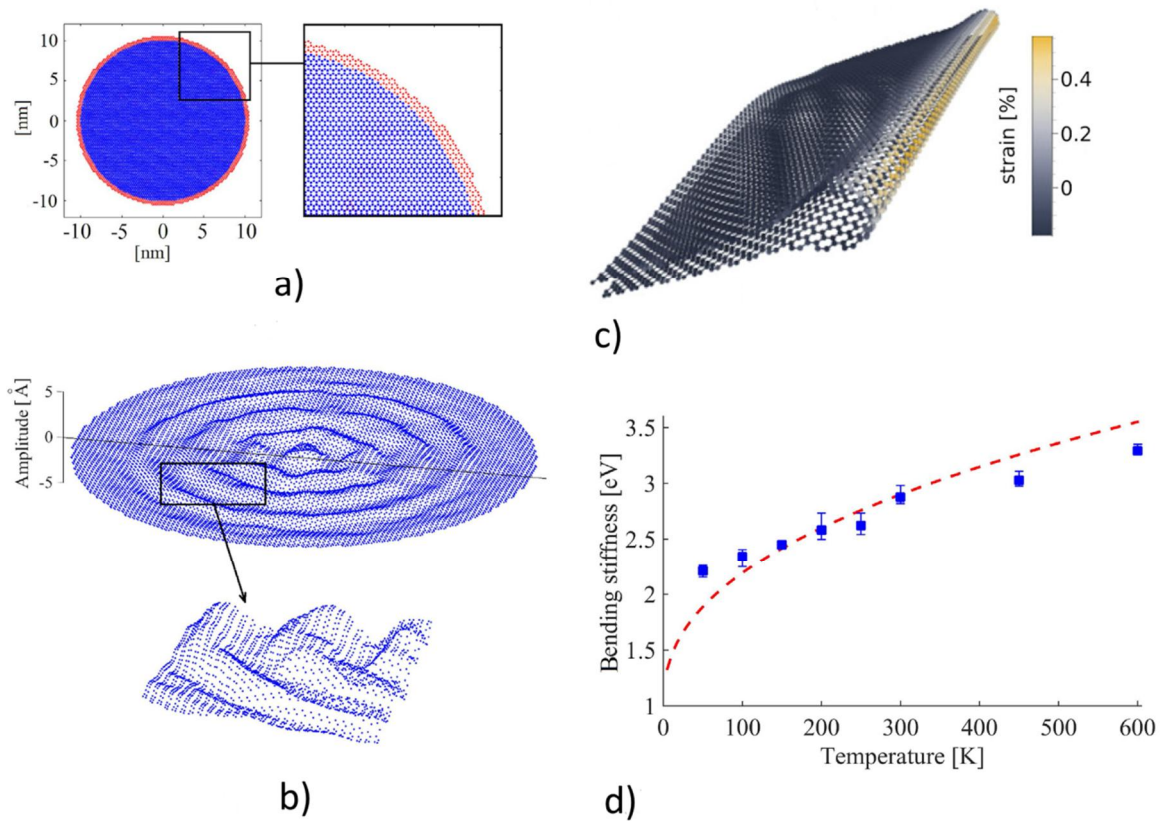


Рис. 1.11. Схема моделі молекулярної динаміки. а) Круглий, плоский, одношаровий графеновий лист з радіусом 10 нм (сині точки) і три ряди атомів уздовж кордону, на якому ступеня свободи обмежені - зафіксовані (червоні точки); б) Знімок броунівського руху мембрани з радіусом $R = 10$ нм та $T = 300$ К. [29]; в) – загорнутий шар графену, діаметр згину 3 \AA [30]; г) – залежність жорсткості мембрани (діам. 10 нм) від температури [29].

- Регібридизація: зі зростанням амплітуди коливань енергетичний стан атомів наближається до sp^3 .

Останні два чинника, очевидно, позитивно накладаються один на одного, оскільки, як було сказано вище (пп. 1.4) в результаті коливань графенової мембрани виникає локалізація-делокалізація електронів, причому цей процес само підтримується [31]. При підвищенні температури до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ амплітуда коливань та жорсткість зростають (Рис 1.11 d) а отже атоми наближаються до sp^3 стану, якщо до цього збудження миттєво прикласти ще й

напругу згину¹⁰, то вздовж осі згину, на зламі (Рис 1.11 с), атоми набудуть sp^3 стану, та, можливо, утворяться дефекти.

Кількість атомів sp^3 стану (або близько до нього) вздовж осі згину буде більшою у разі більшої мембрани, отже, як було наведено вище, більші молекули вуглецю (більша кількість конденсованих, хімічно зв'язаних атомів) важче піддаються конформації, особливо з урахуванням накладеної напруги коливань мембрани. Якщо ж згин відбувся до нагрівання, то напруги, що з'являються в мембрані, будуть викликані, переважно згинаючим фактором (див., виноску 10).

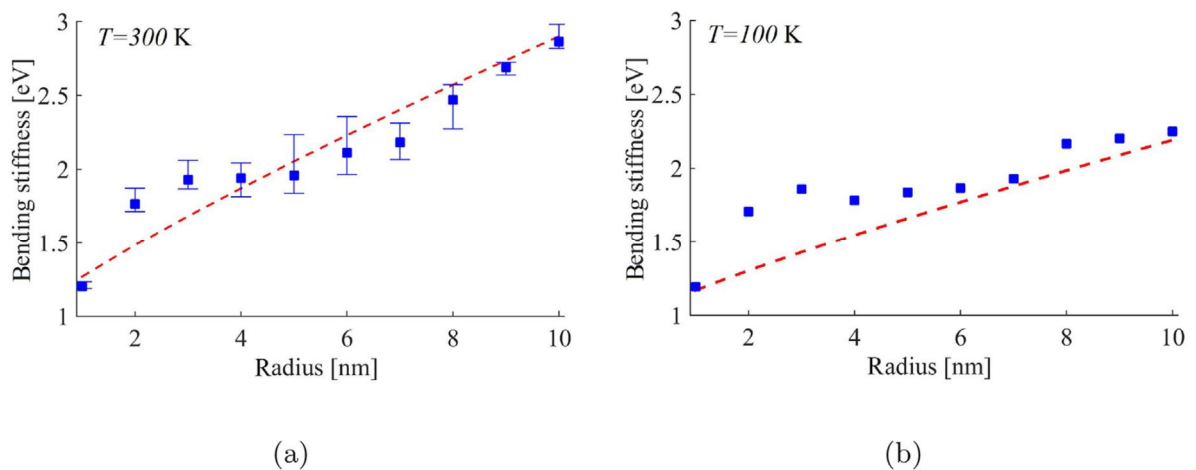


Рис. 1.12. Збільшення ефективної жорсткості згину зафіксованої графенової мембрани зі збільшенням її діаметру при температурах а) – 300 К та б) – 100 К [29].

Дуже важливо відзначити те, що при підвищенні температури вище за вказані (600 К, Рис. 1.11 d), у разі фіксованої мембрани, в ній починають домінувати високочастотні коливання. Наслідком цього є від'ємне накладання (деструктивна інтерференція) цих коливань з вже присутніми, в результаті чого жорсткість фіксованої мембрани знижується [29].

¹⁰ Мається на увазі якщо гіпотетично миттєво загорнути мембрану, як показано на (Рис. 1.11 с).

З усього вище сказаного виходить відповідь на поставлене питання («Якою повинна бути кривизна моноатомного шару щоб окремі атоми (атом) на її максимумі досягли стану sp^3 ?»):

За кімнатних температур амплітуди коливання фіксованої графенової мембрани ($\pm 5 \text{ \AA}$, Рис. 1.11 b) може бути достатньо для переходу деяких атомів вуглецю у sp^3 стан, оскільки, як було показано в (підрозділ 1.2), бар'єр між станами sp^2 та sp^2 становить 0,9 еВ. А як можна бачити з графіку (Рис. 1.11 d), при 300 К жорсткість (тобто енергетичний стан) зміщується на +2 еВ, а отже цього достатньо для зміни хімічних властивостей деяких атомів вуглецю, принаймні на максимумах хвиль та поблизу. Знову ж таки, цієї енергії достатньо й для зворотного переходу (на спадах хвиль) [29]. У випадку незафіксованої мембрани, ймовірно, встигає траплятись релаксація, тож перенапружень, здатних довести деякі атоми мембрани до sp^3 стану (при вказаних температурах (див. Рис. 1.11 d), не виникає.

Залежність жорсткості від розміру мембрани ставить питання – залежності результатів визначення жорсткості від способу деформування мембрани: *a*) поперечним згинанням [32] (балкою); *b*) навантаженням шаровидним індентором; *c*) або згорткуванням. У [29] використовували певну формулу, за якою з урахуванням ефективного хвильового числа (середній показник накладання 10 коливальних мод) отримали ефект поперечного згинання балкою (*c*).

Слід коротко обговорити енергії утворення **дефектів** шару графену для порівняння з енергією, необхідною для згину мембрани, з урахуванням коливань. З роботи [25] відомі наступні енергії утворення різних дефектів: **дефект Стоуна-Уэйлса** $\sim 5,22$ еВ; **дефект подвійної вакансії** $\sim 7,76$ еВ; **дефект моновакансії** $\sim 7,62$ еВ. Як можна бачити, енергії, необхідні для утворення дефектів, суттєво вищі за енергію, необхідну для згину шару

графену при кімнатній температурі, отже при згині мембрани (принаймні по одній вісі¹¹ [30]) при кімнатній температурі не повинні виникати дефекти.

Таким чином проявляється відповідь на останнє питання (- *Як це впливає на реакційну здатність шару графену ?*):

Коливання фіксованої графенової мембрани при кімнатних температурах призводять до зміни «складу суміші» s та p підрівнів, це призводить до стеричних відхилень. Можна констатувати, що кімнатної температури достатньо для зміни бар'єру хемосорбції шару графену (зафіксованої мембрани), що узгоджується з результатами роботи [33], за якими бар'єр хімічної сорбції по відношенню до іона водню становить близько 0,6 еВ при 0 К. При температурі шару графену у 300 К цей бар'єр зменшується до 0,4 еВ (без урахування коливань мембрани).

1.7 Взаємодія графену з воднем, хемосорбція водню

Важливо зауважити - енергія (стабільність) хімічного зв'язку кожного атома водню з графеном підвищується зі збільшенням кількості хемосорбованих атомів Н до графену, оскільки така система наближається до насиченої, на кшталт полінасичених низькомірних вуглецевих молекул або додекаедра. Так, при відношенні кількості хемосорбованих атомів Н до атомів С мембрани графену С:Н=1:1 енергія зв'язку графен-Н збільшується до 6,5 еВ на атом (значення трохи залежить від конформації) [34] на відміну від енергії зв'язку одного атома Н хемосорбованого на графені (не більше 0,7 еВ) [33], за іншими розрахунками цей бар'єр десорбції становить не більше 0,8 еВ [35]. Це пов'язано з тим, що атом С ідеалізованого графену, вже зв'язаний з Н, має sp^3 гібридизацію та виступає на 0,61 Å з базальної площини, та, як це показано на прикладі кисню, (підрозділ 1.5), сусідні атоми С вже не лежать в базальній площині (за розрахунками [36] на 0,08 Å вище). Але, коли ми маємо невелику кількість та щільність сорбованих атомів водню, вплив коливань графенової

¹¹ Перенапруження вищі у разі декількавісного зминання шару графену [30].

мембрани також сприяє хемосорбції (за рахунок «плаваючого» бар'єру хемосорбції), але після певного заповнення покриття графену воднем, мембрана стає більш жорсткою та бар'єр зростає, а також він підвищується за рахунок електростатичного відштовхування між вже адсорбованими атомами та іонами водню-потенційними сорбатами.

При утворенні хімічного зв'язку між атомом вуглецю ґратки графена з атомом водню [37] або ОН групами [38], атом вуглецю змінює свою гібридизацію на sp^3 , а при подальшій гідратації весь шар графену наближається до sp^3 стану, що супроводжується зникненням зони провідності.

Розподіл електронної густини графену представлено на Рис. 1.13.

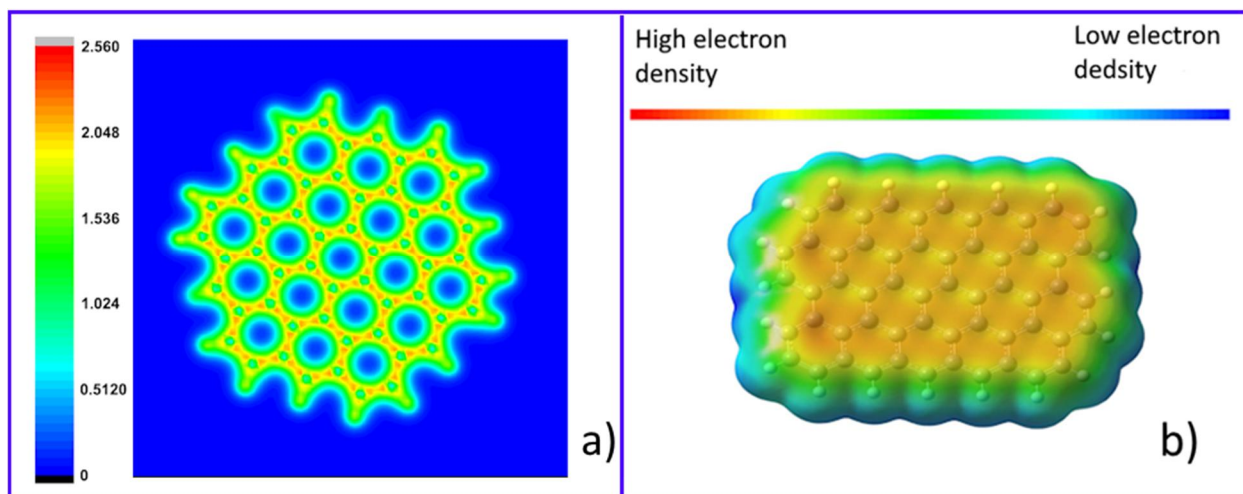


Рис. 1.13. Розподіл електронної густини графену а)- розподіл густини заряду (переріз базальної площини графену паралельно їй), розрахований методом Time-dependent Density Functional Theory [39 DOS of Graphene]; б)- Розподіл електронної густини (molecular electrostatic potential – MEP) графену [40. *GO Density Functional Theory*]. Шкали густини на обох рисунках представлені у відносних одиницях.

Розрахунок показує, що власне значення основного стану НОМО (найвища занята молекулярна орбіталь НОМО) у графеновому фрагменті становить 5,0 еВ [39]), що узгоджується з потенціалом іонізації (енергії, що

необхідна для виходу одного електрона найвищого кінетичного електронного рівня графену).

Оскільки дана дисертаційна робота зокрема присвячена особливостям взаємодії шарів графену з воднем, перш за все у разі обробки іонами водню (холодна плазма) треба обговорити *можливі механізми* цього процесу.

1.8 Теорія іонного (H^+) бомбардування шару графену з метою виявлення бар'єру хемосорбції.

В роботі [36] було проведено розрахунок можливих сценаріїв розвитку процесів при зіткненні іону водню з моношаром графена. Використані методи розрахунків: класична молекулярна динаміка (CMD) та теорія функціоналу густини (DFT) (Рис. 1.14).

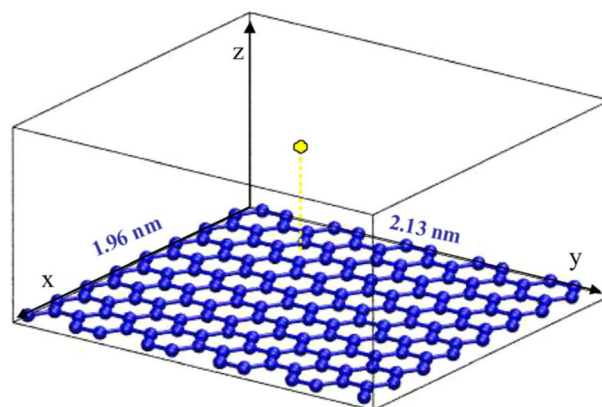


Рис. 1.14 Початкова комірка моделювання CMD. Атом водню вводиться на 4 \AA над одношаровим графеновим аркушем, що містить 160 атомів вуглецю та падає під нормальним кутом на підкладку, температура якої 0 K [36].

В роботі [33] був проведений розрахунок (методами CMD та DFT) енергетичних бар'єрів (сорбційні бар'єри) шара графену по відношенню до падаючого на базальну площину іона водню, що вдаряє в різні місця графенової площини: ребро C-C зв'язок, центр (порожнеча) кільця та сам атом C. Кінетичні енергії іонів (E_i) водню H^+ становили $0,8$ та 25 eV ; температури графену 0 K , 300 K , 500 K , 600 K . Автори відзначають, що основний вплив

температури відбувається саме в діапазоні (*від ~ 0,6 eV при 0 K до ~ 0,4 eV при 300 K*), де енергетичний бар'єр адсорбції H зменшується зі збільшенням температури поверхні.

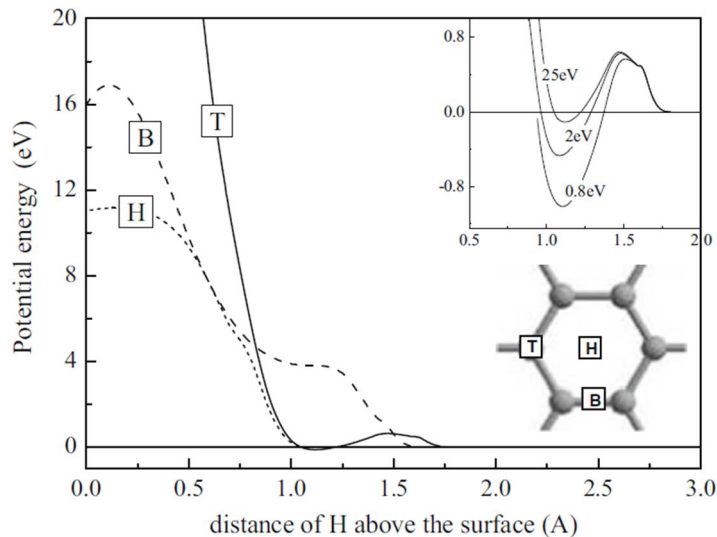


Рис. 1.15 Діаграма потенціальної енергії (PE) іону водню у 25 eV, що стикається з поверхневим чистим моношаром графену при 0 K. Криві PE обчислюються динамічно та являють зміну PE системи водень-графен, коли іон водню наближається до поверхні. Криві показані для ударів іона водню у різних місцях базисної площини: верхня зона атома вуглецю T (суцільна лінія); зона ковалентної «труби» B (штрих-лінія); і порожниста зона H (крапка-лінія). Вставлені криві PE для іона, що стикається з зоною T з різними енергіями падіння (25, 2 і 0,8 eV). [33]

За результатами розрахунку були визначені наступні енергетичні бар'єри, які повинен був подолати іон водню, щоб пройти крізь шар графену в певних місцях (Рис. 1.15).

Для $E_i \text{ H}^+$ у 25 eV, при 0 K енергетичні бар'єри становлять:

- при проходженні через центр гексагонального вуглецевого кільця ~ 11 eV;
- при взаємодії (проходженні) з C-C зв'язком (мостик) – 17 eV;

- при зіткненні з атомом вуглецю в гратці графена іон водню відскакує внаслідок високої кінетичної енергії, але «відчуває» бар'єр (електродинамічна взаємодія) у 0,6 еВ.

У випадку проходження іоном H^+ бар'єру в 0.6 еВ, на відстані 1.1 Å від базальної площини шару графена спостерігається мінімум потенційної енергії (PE) в даній зоні (атом C). Автори [33] роблять висновок, що будь-який іон H, (кінетична енергія якого вище за сорбційний бар'єр, але достатньо низька, щоб залишатись в потенційній ямі), який зтикається з верхньою зоною атома C, повинен адсорбуватись на базальній площині графену.

Стосовно ж малих енергій атакуючого іона ($E_i = 0,8$ еВ), ситуація така, що при енергії іона H нижче за 0,3 еВ, іони відскакують від бар'єра, та вже вище цієї кінетичної енергії ситуація така, що чим менше E_i , тим глибша потенційна яма, тобто коли *швидкість атакуючого іона* менша, сили притягування атома вуглецю впливають на нього довше, тобто іон знаходиться достатній проміжок часу в зоні взаємодії з вуглецем, щоб останній почав змінювати гібридизацію з sp^2 в сторону sp^3 . Це відбувається не миттєво. Як показано в роботі [33], атом вуглецю зміщується з базальної площини по нормальній вісі на +0,61 Å, що і можна вважати доказом змінення гібридизації, що в свою чергу вказує на утворення *хімічного зв'язку* графен-H. У вказаній роботі встановлена енергія бар'єру створеного локалізованими π електронами становить близько 0,6 еВ [33].

Автори [33] роблять висновок, що тільки іони з кінетичною енергією більше 0,6 еВ (при 0 К шару графену) мають вірогідність хімічно сорбуватися на базальній площині графену.

Стосовно ж адсорбції на *краях* графенового шару, енергетичний бар'єр хемосорбції становить близько 2 еВ при температурі шару графена 300 К та 1,5 еВ при 500 К, а при 0 К бар'єр відсутній (Рис 1.16). Це зумовлено ненасиченими σ зв'язками [33].

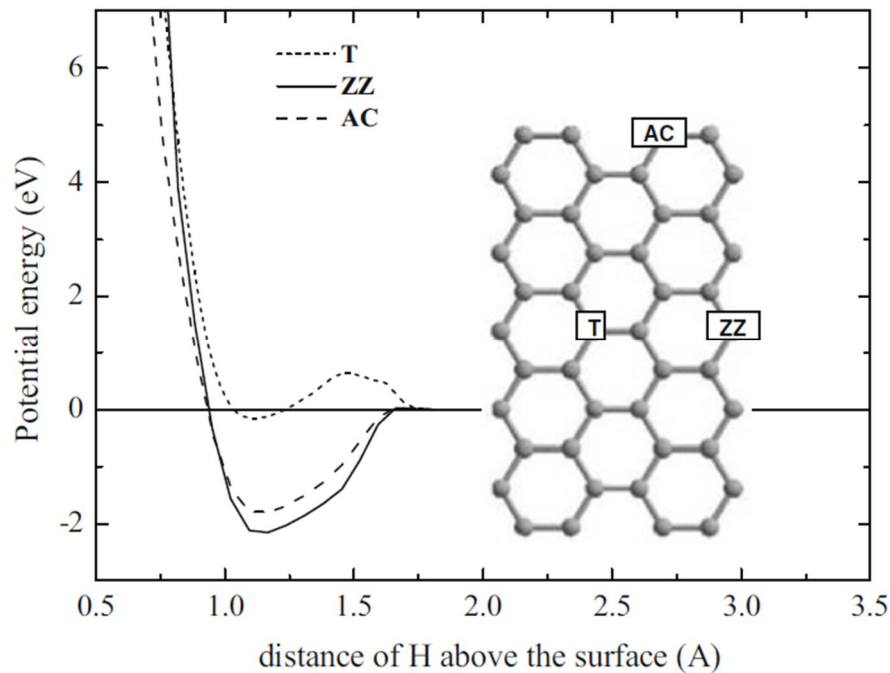


Рис. 1.16 Діаграма потенційної енергії (PE) іону водню, що має кінетичну енергію 25 еВ, котрий стикається з поверхнею чистого моношару графена (0 К). Криві PE обчислюються динамічно та являють зміну PE системи Н-графен, коли Н наближається до поверхні. Криві PE порівнюються для ударів Н на базисній площині та на вільних краях: верхня зона С атом (точка), ZZ(зіг-заг)-край (суцільна лінія) та AC(сідло)-край (штрих-квадрат) [33]

Теорія іонно індукованого травлення багатошарового графену в плазмі водню

На Рис 1.17. зображено процес поглинання водню та залежність ступеня гідрування зразка MLG (багатошаровий графен) від інтенсивності, щільності іонів H^+ для випадку бомбардування при кінетичній енергії іонів 5 еВ. У цьому випадку гідрується тільки поверхня верхнього шару, оскільки кінетичної енергії іонів H^+ у 5 еВ достатньо, щоб подолати енергетичний бар'єр і адсорбуватися на базовій площині поверхневого шару графену, але недостатньо енергії, щоб проникнути крізь шар. Поглинання водню спочатку швидко зростає, перш ніж насититися та досягти стійкого значення. Ступінь покриття воднем не перевищує 35 %, оскільки реконструкція поверхні з sp^2 до

sp^3 (в результаті хімічних зв'язків C-H) перешкоджає утворенню повністю гідрованих кластерів, то бар'єр зростає.

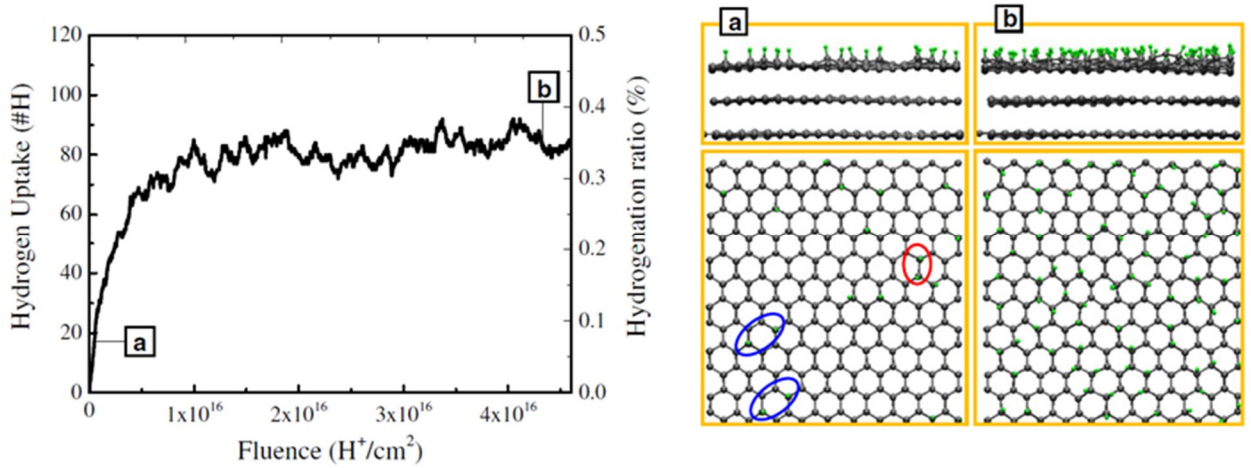


Рис. 1.17 Кумулятивне H^+ іонне бомбардування MLG з $E_i = 5$ eV (ліворуч). Поглинання водню (розраховане як загальна кількість атомів H, хемосорбованих або захоплених у комірці MLG (багатошаровий графен) і коефіцієнт гідрування як функція флюенсу (інтенсивності) іонів (праворуч). Також праворуч вид збоку та зверху верхнього шару, що ілюструє еволюцію зразка MLG [33]. Сині еліпси – апозитне розташування атомів (пара-локація) H, червоні еліпси – сусіднє розташування атомів H (орто-локація)

Моделювання показує, що адсорбція водню відбувається переважно в енергетично вигідних орто- та паралокаціях, що також спостерігається при експериментальних характеристиках поверхонь гідрогенізованого графіту. Щоб дозволити проникнення H^+ в MLG необхідні більш високі енергії іонів.

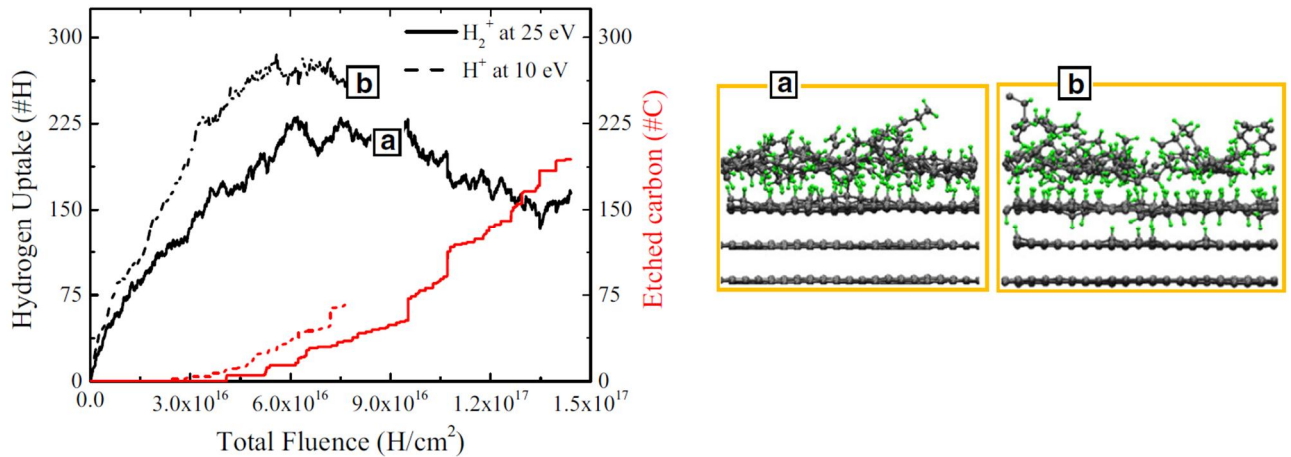


Рис. 1.18 Ліворуч - порівняння сукупного H^+ бомбардування при 10 еВ і кумулятивного H_2^+ бомбардування енергією 25 еВ. Праворуч - види збоку осередку, що ілюструють еволюцію двох (a,b) зразків MLG та кількість витравлених атомів С залежно від флюєнсу (густини) іонів [33].

На рисунку 1.18 показано поглинання Н і кількість витравлених атомів С залежно від H^+ густини іонів для бомбардування при 10 еВ. Зразок MLG сильно гідрується перед початком травлення; стаціонарний стан досягається після кількості іонів H^+ $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, про що свідчить постійний вихід С при травленні та насичення поглинання Н. Спочатку гідруються два шари графену: частина H^+ іонів безпосередньо хемосорбуються на поверхні 1-го шару, тоді як інші проникають глибше (ймовірність $\sim 20\%$ при 10 еВ) і стикаються з атомами С з нижнього шару, залишаючись у пастці між 1-им та 2-гим шарами. При малій щільності ($<1 \times 10^{16} H^+/\text{cm}^2$), верхній шар практично позбавлений дефектів і наводнюється з обох боків до конфігурації *графана*. Цей проміжний стан - графан - повністю насичений вуглеводень, отриманий з моношарового графену, - може бути використаний для зберігання водню або двовимірної електроніки. У міру збільшення дози Н деформаційні механізми в sp^3 -гібридизованому верхньому шарі призводять до розриву деяких зв'язків С-С та утворення дефектів. Нещодавно ненасичені атоми С швидко і сильно гідруються, що ініціює початок травлення С за допомогою утворення летючих продуктів CH_x або C_2H_x , що зазвичай спостерігається у процесах іонно-

стимульованого хімічного травлення. Потім перший шар графену повільно, але ефективно протравлюється до його повного видалення. При безперервному впливі іонів збільшення щільності дефектів на 1-му шарі дозволяє досягти деякого проникнення іонів глибше, не втрачаючи енергії, та можливості атакувати 2-й та 3-й шар зразка MLG. Таким чином, поки відбувається травлення верхнього шару, одночасно наводнюються 2-й і 3-й нижні шари, які невдовзі також будуть містити дефекти.

Стосовно молекулярних іонів H_2^+ , при їх кінетичній енергії 25 eV їх можна порівняти з іонами H^+ при 10 eV. Моделювання показує, що за межами певного енергетичного порогу, молекулярні іони H_2^+ мають тенденцію розпадатися на атомарні частинки при ударі об поверхню, що призводить до утворення двох частинок H^+ із загальною (і отже, зменшеною) кінетичною енергією [33].

Таким чином, спираючись на мінімальну експериментально встановлену енергію, необхідну для зміни гібридизації конденсованого атому вуглецю в 0,9-1 eV [11] та теоретичні розрахунки, можна констатувати, що для хімічної **десорбції** одного **атома водню** з шару графену достатньо подолання бар'єру в 1 eV, але, як показано в роботі [62], для **десорбції кисню** необхідно подолання бар'єру у ~ 2.35 eV. Енергетичний бар'єр дифузії атома кисню для переміщення уздовж графенової площини становить близько 0,8 eV а для переходу атома O через центр кільця (на іншу сторону площини графена) $\sim 1,75$ eV.

1.9 Оксид Графену (ОГ, GO)

При окисленні (хімічна адсорбція кисню) гібридизація атомів C трохи наближається до sp^3 (Рис.1.19 [41]), але суттєвий вплив (поява забороненої зони 1,5 eV) виникає при ступені окислення графену більше 12% [62].

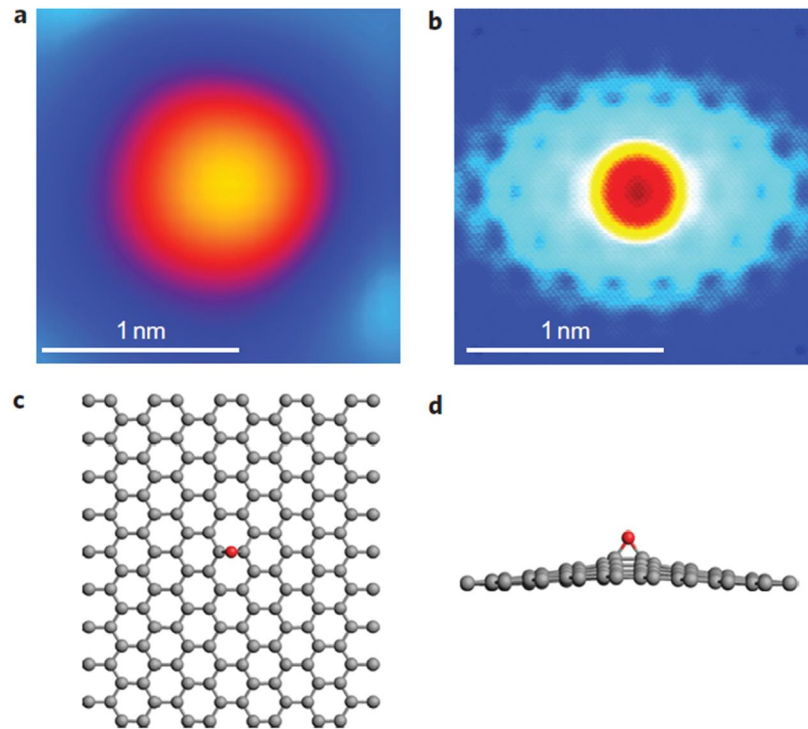


Рис. 1.19. Зображення атома кисню хімічно адсорбованого на шар графену, отримане СТМ та розрахунком DFT. а) експериментальне зображення СТМ; б) модельоване зображення СТМ; с) та d) відповідно вид зверху та збоку змодельованої структури графен-О [41].

У випадку, коли кисень виступає в якості домішки заміщення, гібридизація атомів С в графені залишається (майже) планарною [42].

Як показано в роботі [62], для десорбції поодиноких атомів *кисню* необхідно подолання бар'єру у ~ 2.35 еВ. Енергетичний бар'єр дифузії атома кисню для переміщення уздовж графенової площини становить близько 0,8 еВ а для переходу атома О через центр кільця (на іншу сторону площини графена) $\sim 1,75$ еВ. Такі високі енергії бар'єрів обумовлені зв'язуванням одного атома кисню з двома атомами С графену (Рис 15).

На рисунку 1.20 б представлена візуалізація розподілу електронної густини в лусках оксиду графену. На відміну від представленого у такий спосіб чистого графену (Рис.1.20 а), електронна густина (густина заряду) оксиду графену трохи нижча, але не рівномірна із-за присутності хімічно зв'язаного з графеном кисню. Це робить поверхню оксиду графену більш реакційно

здатною ніж чистий графен. Така відмінність підштовхує технологів до використання саме оксиду графену, наприклад у полімерних композитах, з точки зору можливості утворення хімічних зв'язків між полімерною матрицею та лускою графену за рахунок наявного кисню.

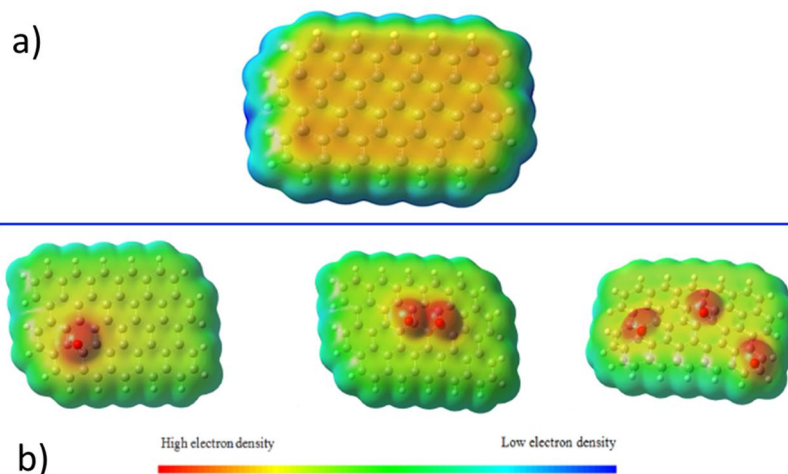


Рис. 1.20. Розподіл електронної густини та молекулярний електронний потенціал (*molecular electrostatic potential- MEP*) луски оксиду графену та чистого графену, отримані методом DFT [40]. Шкала густини представлена у відносних одиницях. а) – графен гідратований по краях; б) – оксид графену гідратований по краях.

Оскільки ОГ за своїми властивостями відрізняється від графену, як буде показано нижче, не буде зайвим відзначити **магнітні властивості ОГ** оскільки це буде мати відношення до створення композиційних матеріалів, що є одним з розділів даної дисертаційної роботи:

- У випадку насичення країв (типу зіг-заг) шару графену атомарним киснем, всі «обірвані» валентні електрони вуглецю замкнуті, та магнетизм зникає, і електронна структура стає суто металевою, замість напівметалевого феромагнетика для ненасичених зигзагоподібних країв [43].

1.10 Методи отримання графену

На рисунку 1.21 схематично показані принципи основних методів отримання моношарового графену та графеноподібних декількашарових структур.

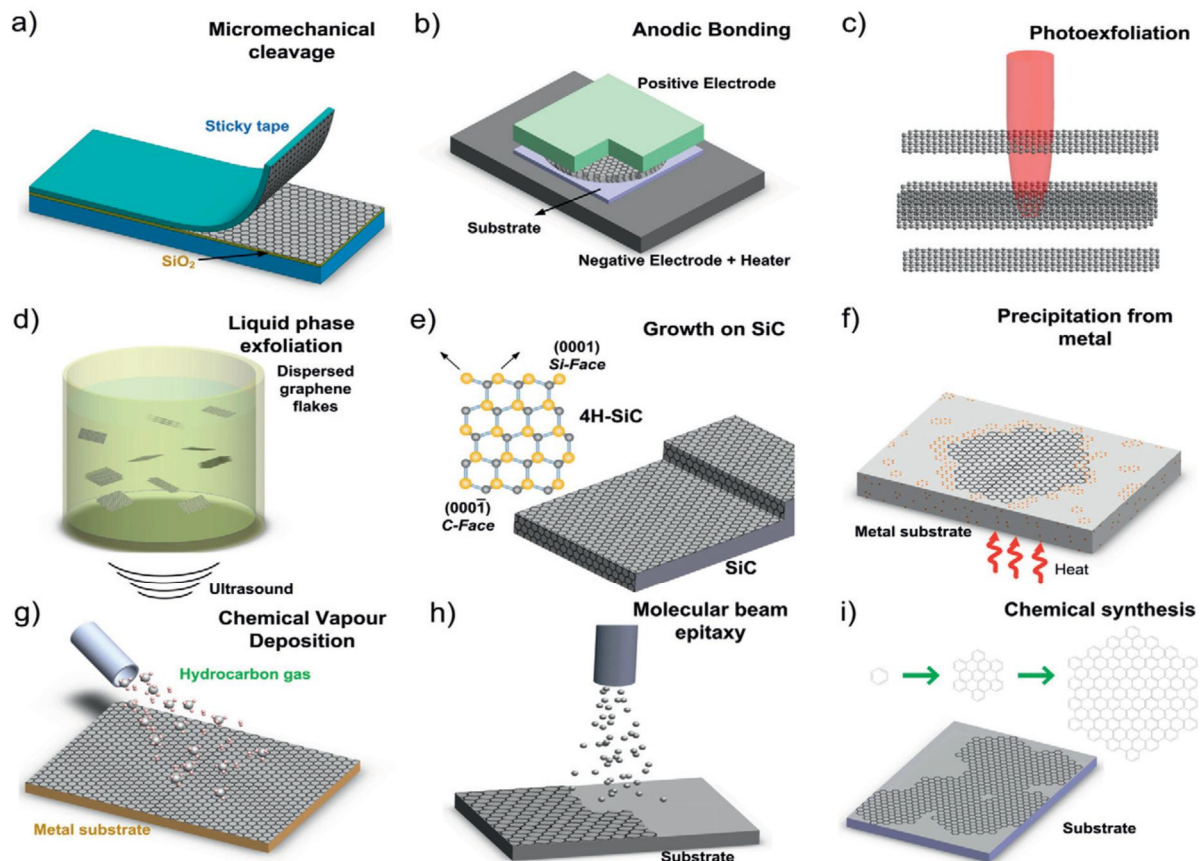


Рис. 1.21 Схематичне зображення основних методів отримання графену, та подібних структур [44].

Методів отримання графену та суміжних матеріалів на сьогоднішній день існує багато і, на даний момент, опубліковано чимало наукових статей оглядового характеру (див., наприклад, роботу [44]).

Узагальнюючи, ці методи можна розділити на декілька основних ідей:

- Механічне відшарування верхнього шару графену з поверхні монокристалічного графіту (*a, b* на Рис.1.21) завдяки адгезії цього шару до підкладки¹² [45, 46].
- Послідовне видалення шарів з графіту - хімічне (травлення плазмою) або сублімаційне (лазер, електронний пучок) видалення шарів графену з кристалу графіту до залишкового останнього шару, або декількох (*c* на Рис.1.21) [47].
- Нанесення низькомолекулярного вуглецю на підкладку, переважно металеву (каталізатор). Тобто конденсація газу, парів вуглеводневих сполук на каталізуючій підкладці (Рис.1.21 *g*) [CVD].
- Епітаксиальне вирощування, тобто вирощування певної фази, певного хімічного складу в поверхневих шарах твердотілого кристалу-підкладки, який має необхідні хімічні елементи вирощуємої фази у своєму складі (Рис.1.21 *e, f, h*) [48, 49].

Методи отримання *оксида графену* будуть розглянуті в методичному Розділі 2 даної дисертаційної роботи. Методи отримання фулерену та фулеренгідрату та їхні властивості в Розділі 5.

Висновки до Розділу 1

У представленому розділі узагальнено сучасні уявлення про особливості будови вуглецевих наноструктур – графену та фулеренів. Зокрема розглянуті питання впливу гібридизації електронної будови атомів вуглецю на фізичні властивості означених наноструктур. Показано, що спроможність як фулерену, так і графену утворювати хімічні зв'язки з домішковими атомами (функціоналізація) кардинально залежить від ступеню суміші валентного рівня (σ) та рівня провідності (π) структур вуглецю. Означений висновок, в свою

¹² Найчастіше в цьому методі в якості адгезійної підкладки використовується клейкий фоторезист. Та його сліди залишаються на графені, стандартні методи обробки розчинником не видаляють його повністю. Тож залишки фоторезисту видаляють нагрівом та витримкою графену в захисній атмосфері при 400 °C [50].

чергу, добре співвідноситься з стеричною геометрією молекули (розташування атомів конкретної молекули у просторі).

Інформація про реакційну здатність вуглецевих наноструктур є вкрай важливою з точки зору керування властивостями заснованих на графені і фулерені композитів та комплексних сполук, наприклад, гідратованих фулеренів, що містять фізично пов'язану з молекулами C_{60} воду. Також є важливим уявлення про вплив стану електронних рівнів конденсованого вуглецю на фізичну і хімічну сорбцію водню, не тільки з точки зору накопичення водневого палива у наноструктурованих матеріалах, але і для створення нових функціоналізованих воднем вуглецевих сполук широкого спектру застосування – від надміцних композитів до біосумісних систем.

Вибір завдань досліджень

Як було показано в огляді літератури, обробка плазмою водню та сорбційні дослідження ОГ проводилися лише в окремих дослідженнях та сорбційні дослідження модифікованого таким чином ОГ не проводилися. Огляд літературних джерел показав, що функціоналізація графену воднем істотно впливає на морфологію і фізичні властивості графену, отже може суттєво змінити його сорбційну спроможність. В даній дисертаційній роботі був встановлений вплив обробки плазмою водню на його сорбційні властивості по відношенню до молекулярного водню.

Спираючись на проведений аналіз впливу гібридизації електронної будови атомів вуглецю на фізичні властивості вуглецевих наноструктур в рамках даної дисертаційної роботи був винайдений новий спосіб отримання розчинного C_{60} у воді, а саме вакуумно-кріогенно-сублімаційний метод отримання твердої фази суміші вода- C_{60} . Оскільки всі відомі методи отримання розчину C_{60} у воді використовували сторонні домішки, органічні розчинники тощо, отримання стабільного колоїдного розчину чистого фулерену C_{60} є актуальною задачею, що була вирішена в даній роботі.

Оскільки відомо, що оксид графену ОГ та модифікований різними методами ОГ використовується у полімерних композитах в якості зміцнюючого компонента, актуальною є задача підвищення адгезії полімерного сполучного до означених вуглецевих наноструктур. В дисертаційній роботі було досліджено вплив на механічні властивості композитів наноструктур з функціоналізованою поверхнею – термічно відновленого оксиду графену (ТВОГ), а також модифікованого воднем ТВОГ.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ, СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ

2.1 Методи отримання оксиду графену

Методи отримання оксиду графену можна вважати більш простими в плані обладнання, але вони, як правило є більш «брудними», на відміну від методів отримання чистого графену. Вказаними нижче способи можна отримати чистий моноатомний шар графену, але це потребуватиме суттєвої обробки, відновлення оксиду графену, вигляд такого відновленого графену буде порошкоподібний (луски графену діаметром до десятків мкм). Також важливим фактом буде більша дефектність лусок, на відміну від вказаних в огляді методик отримання графену. Але з іншого боку, технологія отримання оксиду графену, або чистого графену (за умови відновлення ОГ до практично чистого графену) в такі способи досить легко масштабуються до кількостей в десятки грам і більше.

Основною ідеєю більшості методів отримання ОГ є інтеркаляція природного графіту, за рахунок хімічних, електролітичних реакцій або реакцій міжмолекулярної взаємодії. Мета інтеркаляції (введення між шарами графену в графіті інородних сполук) полягає у збільшенні міжшарової відстані в графіті. Це стає можливим за рахунок розриву π зв'язків між шарами графіту та «вимкнення» між шарами сил Ван дер Ваальса, що досягається за рахунок інтеркаляції іноді досить об'ємних елементів, таких як сірка (турбостратний графіт [51]). Інтеркалянти можна розділити на два класи, за типом дії: хімічно-активні та пасивні, перші беруть на себе π електрони, другі механічно розширюють міжшарову відстань. Краєкутний камінь інтеркаляції графіту - це баланс між хімічно-активними елементами та пасивними, оскільки хімічна взаємодія відбувається спочатку на ненасичених краях шарів графіта, адсорбовані на краях активні сполуки не дають наступним активним і пасивним сполукам пройти далі у міжшаровий простір графіту. Тож для більш

ефективного розшарування використовують пасивуючі речовини, та охолодження реакційного середовища.

Розчинення (ексфоціація) графітового електрода в електроліті.

Авторами [52] був проведений успішний експеримент з електрохімічної *ексфоціації* (розшарування) графітного електрода у вигляді фольги, другим електродом була платинова проволочка. В якості найефективнішого електролітичного середовища виступав розчин сульфату амонію $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ у воді в пропорції 1.06 г $\text{NH}_4_2\text{SO}_4/80\text{мл H}_2\text{O}$. На графітовий електрод подавалась позитивна напруга в 10 В. Також були випробувані суміші сульфату натрію і сульфату калію. Як запевняють автори цієї роботи, ця методика може бути легко масштабована до десятків грам. Даний спосіб являє собою один з самих екологічно чистих методів.

Слід відзначити високі вимоги до якості графітового електрода, та зауважити, що графіт в ньому повинен буди термічно розширений, та кристали повинні бути якомога більш дисперсні. У випадку неякісної (нещільної) графітової фольги кристали графіту не будуть розшаровуватись, а будуть просто відставати від тіла фольги. Тобто для ефективного виходу оксида графену потрібно підібрати якісний графітовий електрод.

Після реакції весь розчин з розшарованим оксидом графену та залишками графіту потрібно профільтрувати, зібрати порошок та знову розчинити у воді з метою очищення від солей, потім висушити, і так якомога більше разів. При промивці (очищенні від солей) бажано використання ультразвуку. Після промивки і сушки потрібно розчинити отриманий порошок в якомусь полярному розчиннику (діметілформамід або ізопропіловий спирт) та центрифугувати (4000 об, 30хв). Верхня завесь у пробірці, це як правило моно- та декількашаровий оксид графену, а осад – графіт.

В роботі [53] автори використовували методику електролітичної ексфоціації з одночасною обробкою середовища (електроліту) ультразвуком. Це потребувало використання холодної водяної бані, оскільки ультразвукова обробка суттєво підвищує температуру електроліту.

Обговорення механізмів процесу взаємодії сполук та іонів електроліту досить широко представлено в роботах [52, 53].

Хімічна інтеркаляція графіту з послідуною ексфолюацією

Як можна бачити з визначення цієї методики, вона складається з двох окремих етапів. Хімічна інтеркаляція графіту проводилася різними науковими групами в різні часи, з використанням різних хімічних сполук, детальний опис цих методик наданий в роботах [54, 38]. Основна ідея використання цих методів сьогодні полягає в зв'язуванні p_z електронів шарів графіту кисневими групами (насичення незадіяних p_z електронів та розімкнення π зв'язків), що дозволяє певним сполукам просуватись між шарами графіту.

Всі подібні методи не є екологічно чистими, але дозволяють отримати оксид графену в масштабах десятків грам. Треба мати на увазі, що ці методи спричиняють велику кількість дефектів вуглецевої площини. Також можуть дуже відрізнятись кількість шарів у зернах оксиду графену при його отриманні методами хімічної інтеркаляції.

Одним з найефективніших методів є метод Хаммерса-Оффмана [55]. У цьому способі окислення графіту до оксиду графіту здійснюють шляхом обробки графіту безводною сумішшю концентрованої сірчаної кислоти, нітрату натрію та перманганату калію при температурах від 0 °C (на перших етапах реакції) до 35 °C (завершаючий етап). До нашого часу даний метод зазнав модифікацій [56, 1]. Методика окислення оксиду графіту [56] була використана в даній дисертаційній роботі та буде детально обговорена далі в розділі 2.

Ексфолюація оксиду графіту

Після процесу інтеркаляції та окислення оксиду графіту за модифікованим методом Хаммерса-Оффмана [56], одним з найефективніших методів його розшарування є детонаційно - термічна ексфолюація в вакуумі [1], при вакуумі 10^{-3} атм. детонація відбувається при температурах не нижче 250 °C. Дана методика буде більш детально обговорена в підрозділі 2.2. Як ще один варіант можна привести подібний принцип термічної ексфолюації оксиду

графіта, в атмосфері інертного газу при 250 °С [39]. Також в роботі [41] був продемонстрований варіант термо-детонаційної ексфоціації суміші порошку оксиду графіту (виготовленого за методом Штауденмаєра) та порошку пікринової кислоти під тиском в герметичному контейнері при 200 °С.

Основна ідея ексфоціації оксиду графіту при нагріванні полягає у розширенні речовин-інтеркалятів між шарами графіту та їх дифузії й виходу з міжшарового простору графіту, що спричиняє значне підвищення міжшарової відстані та навіть розшарування графітових лусок.

Переважає більшість методів отримання ОГ базуються на розщепленні графіта до окремих або декількох шарів за допомогою проникнення інтеркалятів та хімічного окислення але окислення може стати технологічною вадою. Оскільки отримана в такий спосіб структура має дуже велику кількість дефектів та кисень з країв та дефектів не може бути видалений нагрівом у вакуумі без суттєвого руйнування шарів [61]. Тобто технологія отримання матеріалу визначає сферу його застосування. Але у таких сферах використання як мікроелектроніка потрібна контрольована хімічна модифікація графену киснем, так як певна ступень окислення призводить до змінення енергетичного стану графену [62]. Тож авторами [41] була розроблена методика контрольованого зворотного окислення графену у надвисокому вакуумі.

2.2 Отримання оксиду графену

В даній дисертаційній роботі оксид графену був отриманий модифікованим методом Хаммерса-Оффмана [57] з подальшою ексфоціацією в вакуумі при 300 °С [1]. На (Рис.2.1) представлено послідовність етапів інтеркаляції та окислення лусок природного графіту. Морфологія лусок графіту до та після окислення, інтеркаляції та ексфоціації представлена на (Рис.2.2). Як можна бачити відбулось суттєве збільшення товщини лусок та їх розшарування, а також помітна деструкція графенових площин (переважно під дією сірчаної кислоти).

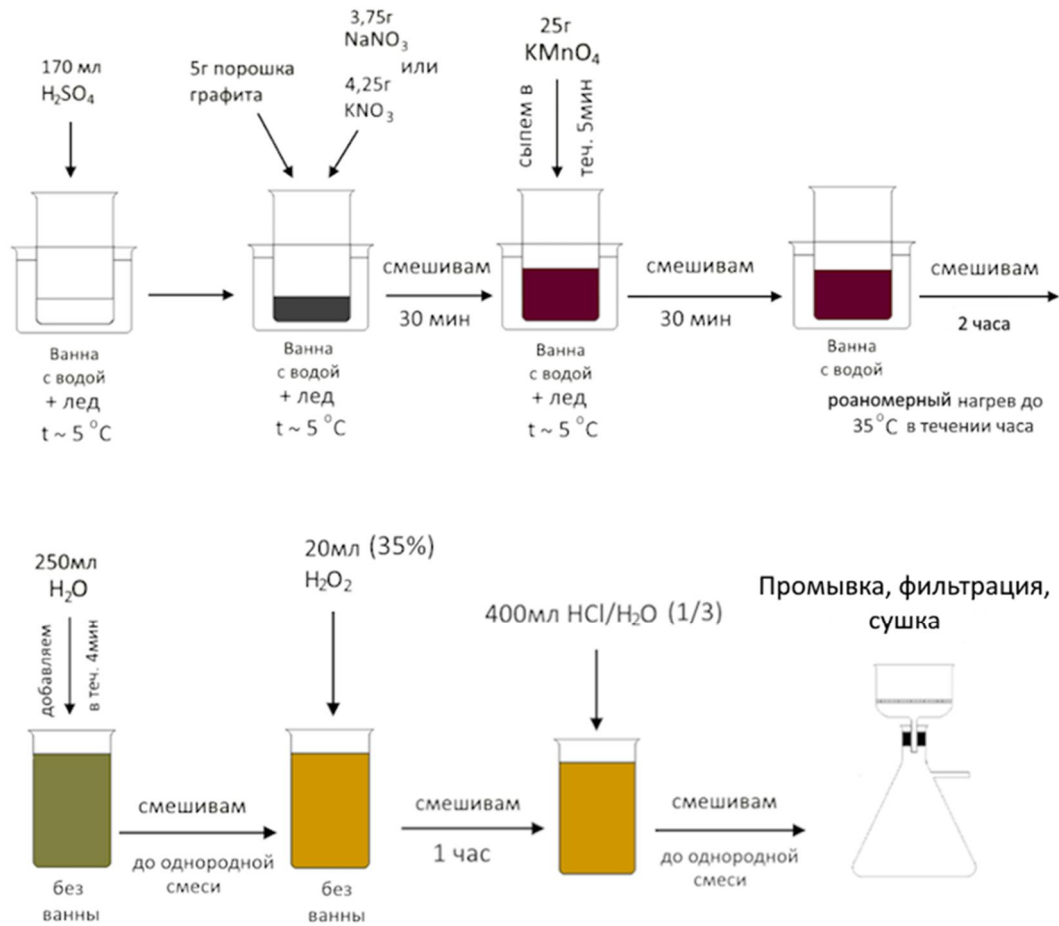
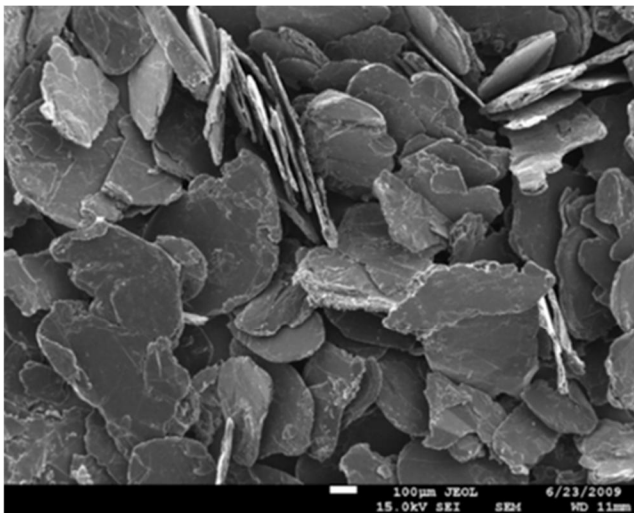
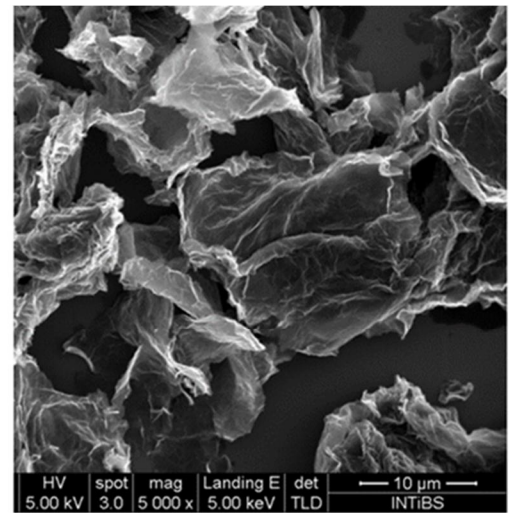


Рис. 2.1. Послідовність етапів інтеркаляції та окиснення графіту до стану оксиду графіту.



Графіт до інтеркаляції, окиснення



Оксид графена після інтеркаляції, окиснення та експлоїації

Рис. 2.2. Морфологія лусок графіту до та після розшарування (SEM).

Отримані зразки оксиду графіту були відпалені (відновлені) в вакуумі з метою контролю кількості кисню, тобто ступеня окислення. На рисунку 2.3 представлені результати просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) відпалених при різних температурах зразків: а) 300 °С, б) 700 °С, с) 900 °С.

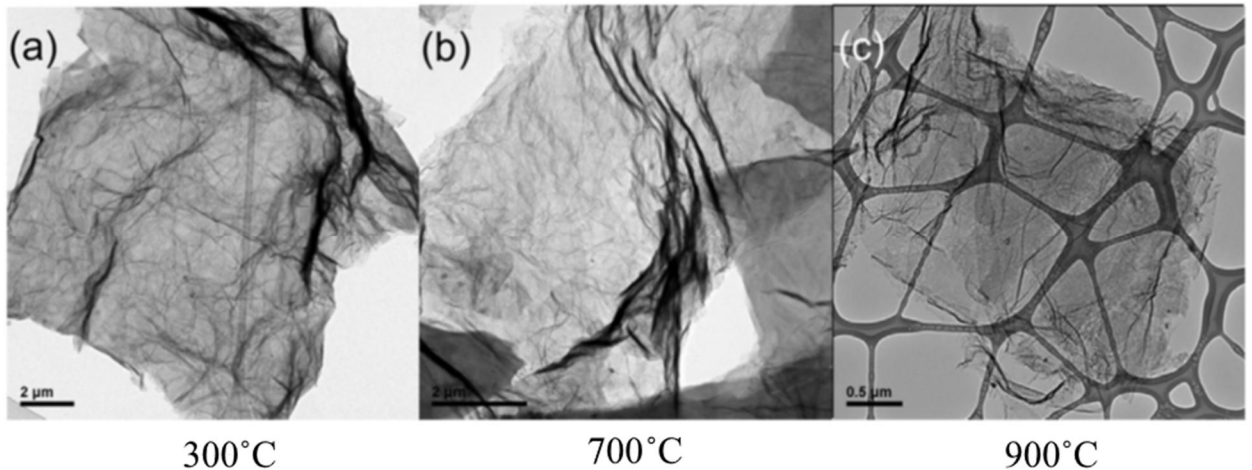


Рис. 2.3. ПЕМ зображення відновленого при різних температурах у вакуумі оксиду графену.

Як можна бачити з рисунку 2.3 наочно відрізняється зразок відпалений при 900 °С, зображення с. Його структура значно пошкоджена, особливо в місцях складок. Такий стан зразка може мати перевагу у якості сорбента для фільтрації газів або рідин. Нашою метою було випробувати в якості сорбуючої структури саме оксид графену з невеликим ступенем окислення та мінімальною кількістю дефектів. Взагалі з підвищенням ступеня окислення, хімічний потенціал та бар'єр хемосорбції графену зростає, за деякими винятками [40].

Приготування зразків для аналізу

Найпростіший спосіб приготування зразків для досліджень структури графена, оксиду графену у вигляді лусок - це нанесення їх з розчину на підкладку. Для цього підходить метод нанесення молекулярних плівок на підкладку за системою Ленгмюра – Блоджетт (Рис. 2.4).

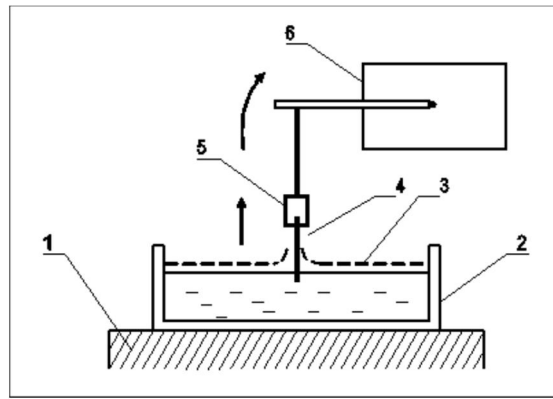


Рис. 2.4. Схема отримання плівок на кремнієвій пластині методом Ленгмюра – Блоджетт: 1. Платформа; 2. Ванна; 3. Плівка на поверхні або об'ємна суспензія рідини (вода або пропанол [46]); 4. Підкладка; 5. Утримувач; 6. Підйомний механізм.

Спершу порошок графену, розчиняють у полярному розчиннику, наприклад як у роботі [46] - у пропанолі. Для цього бажано обробити розчин ультразвуком, щоб пластівці, наскільки це можливо, розімкнулись між собою, та їх ненасичені електрони стали «замкнуті» молекулами розчинника. У разі ж коли необхідно відділити шари графену від адгезійної підкладки [46], ультразвук необхідний. Щоб відібрати найлегші (найтонші) пластівці, суміш графену у розчиннику можна відстояти (близько 48 годин), або центрифугувати.

Ще одна проста методика – нанесення насипанням порошку графена на плівку лаку, котрий використовують для зняття реплік з поверхні (переважно) металевих зразків для дослідження цих реплік просвічуючою електронною мікроскопією (ПЕМ). В якості адгезійної плівки також може бути використане вакуумне мастило. Зауважимо, що такі вільно насипані агломерати, як порошок графену, лише для якісного виявлення наявності чи відсутності кристалічної фази графіту рентгеноструктурним методом.

Для ПЕМ дослідження порошкоподібних матеріалів використовують вуглецеві сітки, досліджуваний порошок осаджують на таку сітку з рідкого розчину, випаровуючи рідину. Важливо зауважити, що при опроміненні

електронним пучком у вакуумі край шара графену «розпрядається» в ланцюг при енергіях не більше 80 кV [57]. Тож треба мати на увазі, що при дослідженнях вуглецевих графеноподібних структур (графен, нанотрубки, фулерен,...) окремі маломірні вуглецеві фрагменти будуть сублімуватись у відкачаний об'єм колони мікроскопа з усіма негативними наслідками. Та звісно з таким матеріалом як оксид графена у вигляді лусок (порошку) нанесених на підкладку треба бути дуже обережним.

Хімічний склад зразків термічно відновленого оксиду графену був встановлений рентгенівською фотоemisійною спектроскопією (XPS) (Табл. 2.1), найоптимальніший зразок для подальших сорбційних досліджень і створення композитів, як було доведено у першому розділі, є саме відновлений при 300 °С оксид графена.

Перевірка впливу відпалу показала, що максимальну сорбційну ємність має оксид графену, термічно відновлений при температурі 300 і 900 °С. Однак відновлений при 900 °С оксид графену містить велику кількість дефектів. Тому в якості контрольного зразка та зразка для обробки плазмою був обраний відпалений при 300 °С оксид графену, названий далі – термічно відновлений оксид графену (ТВОГ).

Таблиця 2.1 Хімічний склад зразка оксиду графену, відпаленого при 300°С (ТВОГ) в вакуумі.

Елемент	мас. %	атом. %
C	77,70	83,95
O	17,78	14,42
K	0,18	0,10
S	1,99	0,81
Al	1,27	0,46
Mn	1,09	0,26

2.3 Модифікація відновленого оксиду графену високочастотним розрядом в атмосфері газового водню H_2

З метою отримання модифікованого графену, вільнонасипаний порошок ТВОГ був оброблений імпульсним високочастотним (ВЧ) розрядом в атмосфері водню при кімнатній температурі й тиску близько $P \approx 2$ Торр. Електрична ємність розрядного контуру становила 0,1 мФ, відстань між електродами – близько 2 мм, власна частота розрядного контуру $f \approx 1,1$ МГц, амплітудне значення напруги - до 800 В, частота проходження імпульсів – 5 Гц. Зразок був закріплений за допомогою капронової сітки на високовольтному електроді. Суцільна тривалість обробки зразків становила 60 годин. Схема вакуумованої комірки показана на зображенні (Рис 2.5).

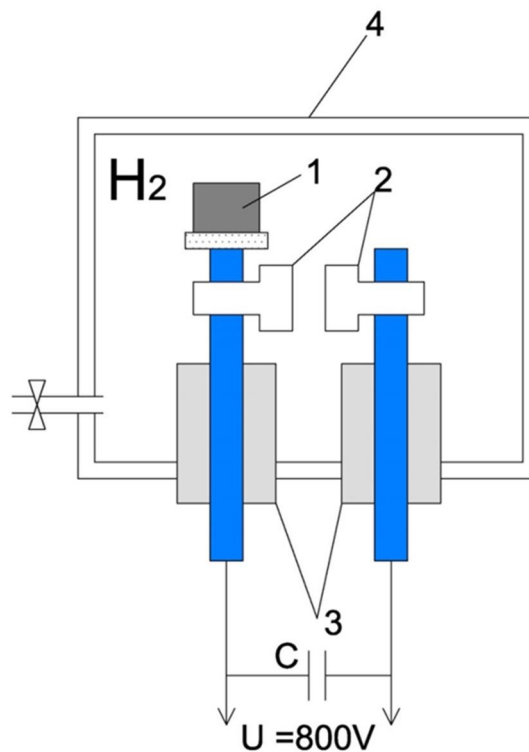


Рис. 2.5 Схема комірки для модифікації зразка термічно відновленого оксиду графену імпульсним газовим розрядом в атмосфері водню: 1 - зразок, 2 - електроди, 3 - ізолятори, 4 - герметичний корпус.

За нашими оцінками, котрі спираються на літературні дані, енергія електронного ВЧ поля з амплітудою $E_0 \approx 4 \cdot 10^5$ В/м за період між розсіянням

(зіткненнями) на молекулах газу, складала близько 160 еВ, що, достатньо для іонізації (енергія іонізації молекули водню та атома складає 4,22 и 13,6 еВ відповідно [58]). Такої енергії повинно бути достатньо для утворення дефектів типу вакансій та для хімічної адсорбції іонів водню на графені.

Високочастотний імпульсний розряд виникає при протіканні імпульсного електричного струму через газове середовище в результаті ударної іонізації молекул і атомів газу електронами, прискореними в імпульсному високочастотному електромагнітному полі. Відмінною рисою такого розряду є специфічний механізм відбору енергії електронами й іонами у ВЧ поля й характерний просторовий розподіл параметрів плазми, який суттєво не тільки кількісно, але і якісно, залежить від параметрів газового розряду [59]. Розігрів плазми при ВЧ-розряді відбувається шляхом передачі енергії від ВЧ поля до заряджених частинок, переважно до електронів, і від них іншим частинкам плазми (атомам, молекулам, іонам). Виконані нами попередні експерименти показали, що обробка зразків вуглецевих наноструктур у водні розрядом при постійному струмі практично не впливає на їхні сорбційні характеристики [61]. Тож в даному дослідженні було використано плазму ініційовану високочастотним полем і, відповідно, під терміном «плазма» буде матися на увазі саме такий іонізований ВЧ розрядом водень.

2.4 Сорбційні дослідження

Сорбційні властивості оксиду графену

У роботі [60] проведено експериментальне та теоретичне дослідження кількості абсорбованого газу водню оксидом графену (ОГ) та відновленим оксидом графену (ВОГ) при тиску 10 бар. Результати показані на (Рис. 2.6).

Методом отримання оксиду графена у вказаній роботі був один з варіантів модифікації метода Хаммерса-Оффмана, котрий був відмінний від [56], що використовувалася в даній дисертаційній роботі. Відмінність полягає

в тому, що графіт окислювався у два етапи. Ексfolіацію оксиду графіту до декількашарового оксиду графену проводили ультразвуковим опроміненням водної суспензії оксиду графіту. Видалення кисню, кисневмісних груп (відновлення) проводили додаванням бор-гідриду натрію NaBH_4 до суміші оксиду графену у воді підігрівуючи суміш до різних температур, максимум до $95\text{ }^\circ\text{C}$.

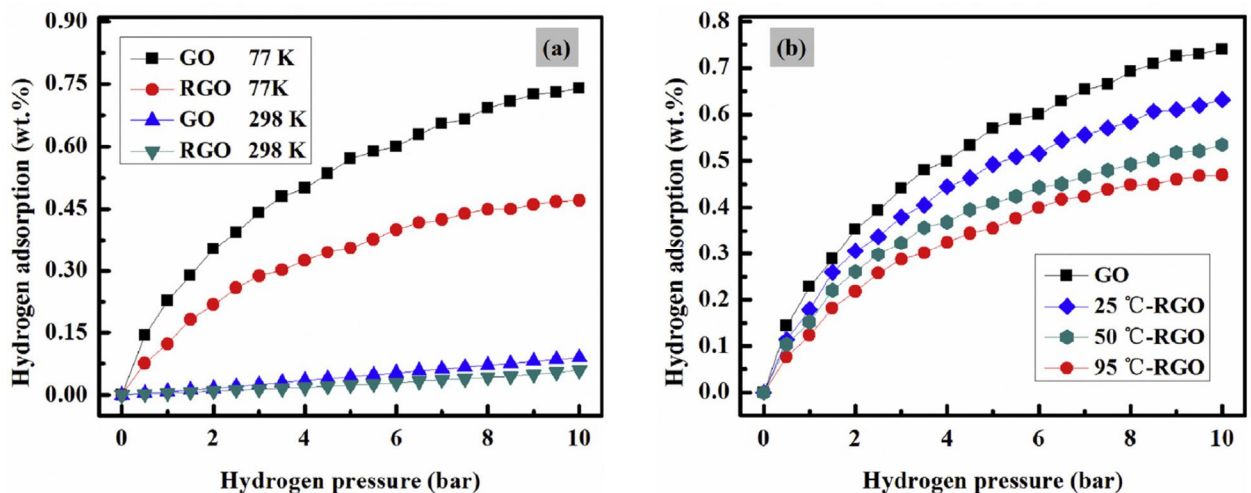


Рис. 2.6. Кількість сорбованого водню зразками ОГ та ВОГ (а) Поглинання водню ОГ і ВОГ при 77 і 298 К і тиску до 10 бар відповідно. (Маса зразка: 150 мг). (б) Поглинання водню для зразків з різними температурами відновлення (ОГ, 25 °С-ВОГ, 50 °С-ВОГ та 95 °С ВОГ) при 77 К і 10 бар [60].

Таким чином ОГ демонструє кращу здатність поглинання H_2 (0,74 мас.%) порівняно з ТВОГ (0,47 мас.%) при 77 К та тиску до 10 бар [60]. Автори наглядно демонструють кращі сорбційні властивості саме *невідновленого* ОГ, *атомарне відношення О/С* в якому 43.9% а у ВОГ, відновленому при найвищій температурі рідкої суміші (95 °С) *відношення О/С 18.6%*. Знову ж таки, пояснити це можна більшою дефектністю та рельєфністю графенових шарів.

Також слід відзначити роботу [61], присвячену впливу температури термічного відновлення ОГ на його сорбційні властивості по відношенню до таких газів як ^4He , H_2 , N_2 , Ne и Kr . На рисунку 2.7 представлено залежність

кількості сорбованого газу від температури попередньої термічної обробки ОГ. Еталонним зразком відносно котрого порівнювались відновлені при різних температурах зразки ОГ був оксид графіту, отриманий модифікованим методом Хаммерса-Оффмана [56], котрий детально розглянуто в розділі 2.

Ступінь окислення лусок графену зменшувалась з підвищенням температури відпалу. Наприклад, після відпалу ОГ при 300 °С, атомарне співвідношення О/С становило 0.11 (одиниця була взята за 100%). Найменше значення О/С у 0,04 мав зразок відновлений при 900 °С. Ці значення були визначені розрахунками, основаними на даних XPS спектроскопії. Найближче значення О/С, порівняне з попередньою роботою (18,6 %), [60] мав зразок, відновлений при 200 °С ~ 0,13.

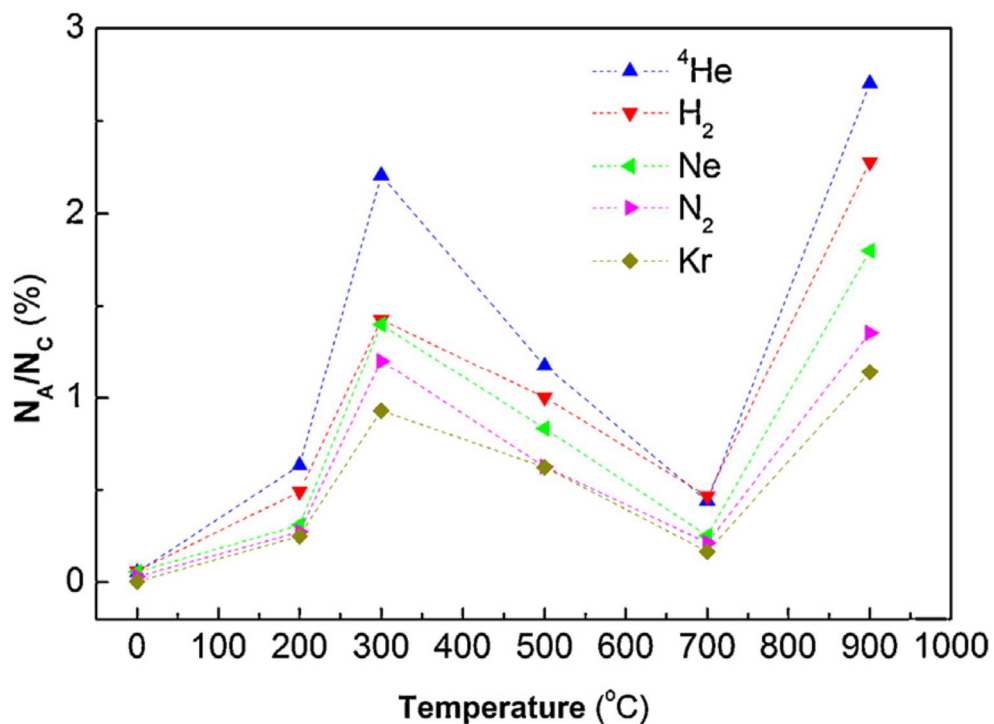


Рис. 2.7. Залежність відносної кількості сорбованих газів від температури відновлення зразка оксиду графіту-ОГ [61].

З графіків (Рис. 2.7) видно два максимуми сорбційної ємності для зразків, відновлених приблизно при 300 °С та 900 °С. Підвищення сорбційної ємності ОГ після відпалу при 200 °С автори пояснюють суттєвим

розшаруванням структури оксиду графіту при нагріванні зразка у вакуумі, тобто ексфоціацією, що була спричинена дифузією, виходом речовин інтеркалянтів, котрими був «просочений» графіт в процесі окислення за вдосконаленим методом Хаммерса-Оффмана. Наступний різкий підйом (відновлення при 300 °С) характеризується вже розшаруванням оксиду графіту до оксиду графену (ОГ). Отриманий у такий спосіб матеріал можна характеризувати як багатошаровий оксид графену (multi-layer graphene oxide, MLGO), або за прикладом авторів [61] – TRGO, тобто термічно відновлений оксид графену (ТВОГ), але у вказаній роботі питання кількості шарів залишається відкритим.

Пік сорбції-десорбції кількості атомарного гелію зразком MLGO відновленим при 300 °С пояснюється невеликими розмірами та вагою атома ^4He . Наступні молекулярні гази (H_2 , N_2) мають більші розміри зони розподілення електронних хмар (зони дії сил ван дер Ваальса), тому їх проникнення у міжшаровий простір ОГ та в дефектні місця ускладнений.

Пік сорбції-десорбції кількості газів із зразка, відновленого при 900 °С, пояснюється суттєвою деструкцією шарів MLGO, їх дефектністю. З даних проведеного термогравіметричного аналізу автори [61] роблять висновок, що відновлений при 900 °С MLGO втратив більше ніж 90 відсотків маси відносно еталонного зразка оксиду графіту, що, окрім підвищення дефектності, також призвело до зменшення кількості шарів.

Таким чином, найвищу сорбційну ємність має зразок, відновлений при 900 °С за причини високої деструктивності.

Наступною роботою цих авторів [63] в даному напрямку було дослідження впливу температури відпалу (відновлення) ОГ на кінетику сорбції-десорбції водню при низьких температурах.

Стосовно зберігання водню в графенових матеріалах надано велику кількість літератури в роботі оглядового характеру [64].

2.5 Методика сорбційно-десорбційних досліджень даної дисертаційної роботи.

Сорбцію–десорбцію водню у вихідних ТВОГ та МТВОГ зразках досліджували в інтервалі температур 9–293 К [1] за допомогою лабораторної установки, конструкцію та принцип дії якої описано в [65] (Рис.2.8). Зразки ТВОГ та МТВОГ мали вигляд вільнонасіпаного чорного порошку; маса кожного зразка становила близько 100 мг. Перед початком сорбційних досліджень зразки витримували в газовому середовищі (водень), в якому їх опромінювали. Безпосередньо перед вимірюванням зразки виймали з герметичної високовольтної комірки на повітря для зважування не більше ніж на 10 хв; потім їх поміщали в налагоджувальну тестову комірку для вивчення їх сорбційних характеристик.

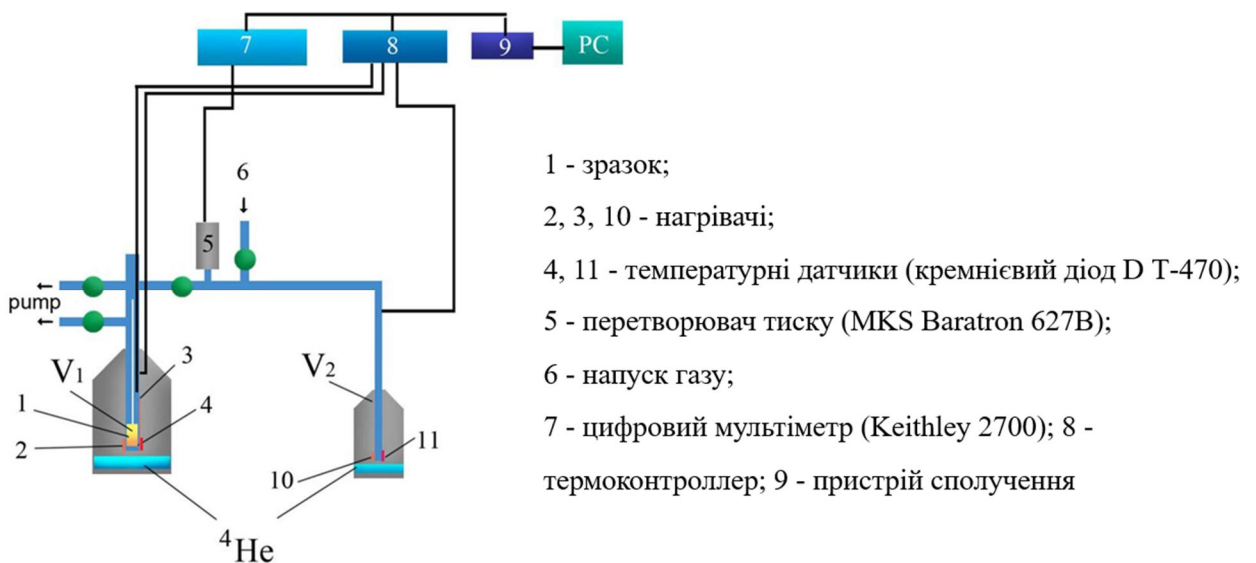


Рис. 2.8. Схема низькотемпературного сорбційного газоаналізатора

Перед дослідженням зразки витримували у вакуумі протягом трьох днів при кімнатній температурі, безпосередньо в вимірювальній комірці, щоб видалити всі можливі газові домішки та вологу. Комірку продували чистим азотом, щоб видалити можливу вологу із зразка. Для насичення зразків використовували водень чистоти 99,98 % (домішки $O_2 \leq 0,01$ % та $N_2 \leq 0,01$

%). Вихідний ТВОГ та зразок МТВОГ, насичували воднем під час охолодження від 77 К до мінімальної температури 9 К при тиску близько 1 Торр. По мірі сорбції водню до комірки із зразком додавали додаткові порції газоподібного H_2 .

У процесі насичення тиск водню в вимірювальній комірці був у 2,5–3 рази нижчим за тиск насиченої пари H_2 за даної температури. Такий режим насичення дозволяв запобігти конденсації парів водню на поверхні зерен порошку та стінках комірок. Мінімальна температура дослідження 9 К була обмежена тим, що тиск насиченої пари водню при 7 К $\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Торр, тоді як мінімальний тиск, виміряний в експериментах, становив $1 \cdot 10^{-4}$ Торр. Насичення зразків припинялося при температурі 8 К після досягнення рівноважного тиску в комірці $\sim 0,01$ Торр. За таких умов насичення, між молекулярним (газ) воднем і зразками практично відсутня хімічна взаємодія, тобто відбувається лише фізична сорбція водню вуглецевими структурами за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Десорбцію водню досліджували під час ступінчастого нагрівання зразка та збирання вивільненого газу в калібрований і попередньо вакуумований об'єм.

Тиск в об'ємі визначали за допомогою двох ємнісних датчиків тиску МКС-627, які можуть вимірювати тиск в діапазоні від 10^{-3} до 10^3 Торр з точністю $\pm 0,12$ %. Газ видаляли із зразків ТВОГ та МВОГ при постійній температурі до зниження тиску над зразком до 10^{-2} Торр, після чого визначали загальну кількість десорбованого газу при даній температурі та повторювали вимірювання при наступному значенні температури. Крок нагрівання становив 1 К. Тривалість витримки зразка при фіксованій температурі залежала в основному від швидкості десорбції газу із зразка та його кількості. Середній час витримки зразка при фіксованій температурі в діапазоні температур 8–40 К становив близько 180 хвилин.

Після кожного циклу вимірювання десорбований газ видаляли з каліброваного об'єму. Кінетику адсорбції вимірювали наступним чином:

десорбований газ видаляли у калібрований вакуумований об'єм, у процесі чого визначали швидкість десорбції газу із зразка.

Висновки до Розділу 2

Розроблено новий оригінальний підхід до модифікації вуглецевих наноструктур, зокрема термічно відновленого оксиду графену (ТВОГ) [1]. Такий підхід полягає у обробці наноструктур високочастотним імпульсним розрядом в атмосфері водню при зниженому тиску. Перевагою такого методу є використання імпульсного високочастотного розряду при зниженому тиску, що дозволяє отримати хімічно активний іонізований водень безпосередньо у прошарках між наноструктурами (наприклад, між вуглецевими площинами ТВОГ). Достатнє для іонізації водню при зниженому тиску значення напруженості електричного поля досягається за рахунок розподілу потенціалу високочастотного електричного поля за ємностями, які являють поверхні наноструктур. Іонізований високочастотним розрядом водень при кімнатній температурі утворює міцні ковалентні зв'язки з атомами, що складають поверхню наноструктур, таким чином, здійснюється їхня модифікація. Модифіковані воднем наноструктури можуть бути використані при створенні композитів широкого спектру призначення, а також при розробці біологічно-сумісних систем у біологічних застосунках та у медицині.

РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ОБРОБКИ ТЕРМІЧНО ВІДНОВЛЕННОГО ОКСИДУ ГРАФЕНА ВИСОКО-ЧАСТОТНИМ ІМПУЛЬСНИМ РОЗРЯДОМ НА СОРБЦІЮ ВОДНЮ

3.1 Визначення кількості фізично сорбованого водню зразком оксиду графену обробленим плазмою водню

В даному розділі обговорені результати досліджень впливу обробки ВЧ плазмою водню відновленого оксиду графену на сорбцію газового водню H_2 при низьких температурах із зразків, попередньо насичених газом H_2 [1].

На Рис. 3.1 наведено морфологічні відмінності між зразком МТВОГ (b) та ТВОГ (a). Як можна побачити, обробка плазмою водню призвела до суттєвого розшарування декількашарового графену. Можна припустити, що, як і в роботах інших авторів, це призведе до підвищення сорбційної ємності.

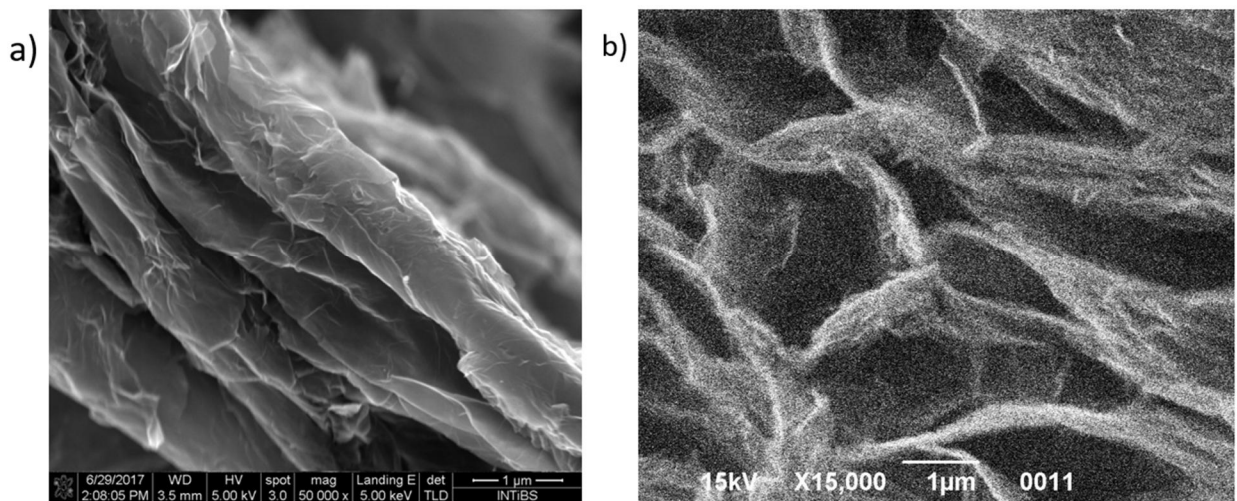


Рис. 3.1. Зображення СЕМ: а) первинного ТВОГ (відновленого при $300^{\circ}C$), б) модифікованого термічно відновленого оксиду графену, обробленого високочастотним імпульсним розрядом в атмосфері водню (МТВОГ).

Порівняння діаграм десорбції, наведених на Рис. 3.2, показує, що за однакових умов насичення імпульсно-оброблений зразок (МТВОГ) є більш ефективним щодо низькотемпературної фізичної сорбції водню. Слід

зазначити, що діаграми на Рис. 3.1.2 якісно відповідають розподілу адсорбованих молекул водню за енергією зв'язку з ТВОГ.

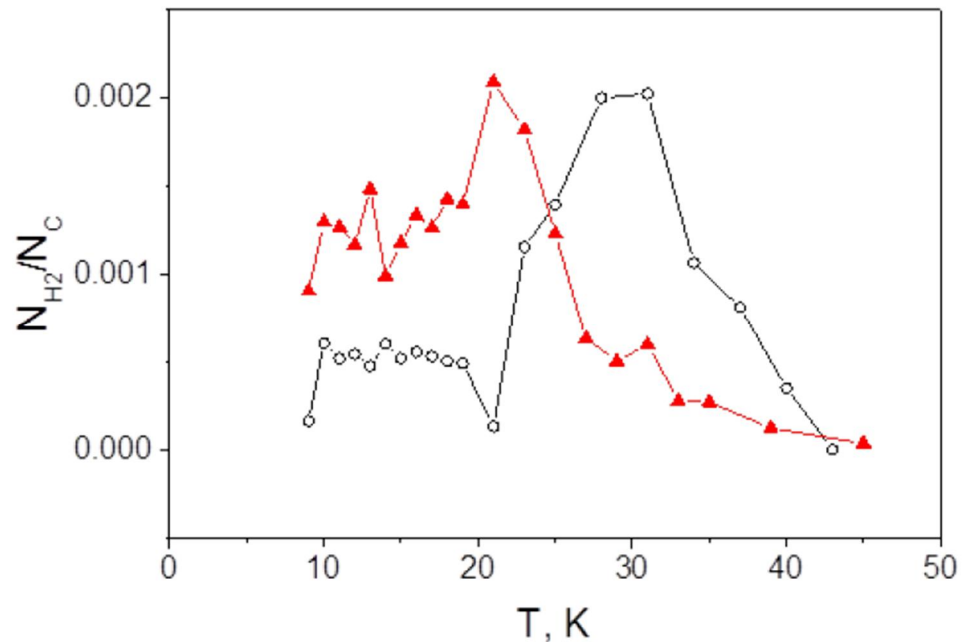


Рис. 3.2. Температурні залежності відносної кількості водню N_{H_2}/N_C (N_{H_2} кількість молекул водню, N_C кількість атомів вуглецю в зразку), десорбованого зі зразків (○ – ТВОГ, ▲ – МТВОГ).

З рисунка 3.2 видно, що обробка зразка ТВОГ імпульсним газовим розрядом істотно вплинула на положення максимумів десорбції водню. Можна припустити, що така обробка призвела до руйнування та часткової функціоналізації графенових вуглецевих поверхонь та країв, тобто до ковалентного зв'язку хімічно активного водню, іонізованого під час імпульсного розряду, з графеновими площинами.

Модифікація зразка ТВОГ імпульсним газовим розрядом призвела до збільшення загальної сорбційної здатності. Перш за все, слід зазначити, що найбільший ($T \approx 30$ К) пік на діаграмі десорбції помітно зміщується в область низьких температур. Цей пік зумовлений десорбцією водню з найбільш енергетично сприятливих ділянок поверхні ТВОГ, тобто з проміжків між сусідніми площинами в пакетах графенових площин, де вплив протилежних

стінок на фізично сорбовані молекули водню досить великий. Зі збільшенням відстані між вуглецевими площинами внаслідок хімічного приєднання атомарних домішок водню під час обробки ТВОГ імпульсним газовим розрядом зменшується вплив протилежних стінок на фізично сорбовані молекули водню, внаслідок чого температура їх десорбції також зменшується.

Далі було досліджено кінетику сорбції та подальшої десорбції водню вихідним термічно відновленим оксидом графену (ТВОГ) та термовідновленим оксидом графену, обробленим імпульсним високочастотним розрядом в атмосфері водню (МТВОГ) в діапазоні температур 8–120 К. Отримані нами часові залежності зміни тиску H_2 в комірці, що містить зразок, під час сорбції або десорбції добре описуються експоненціальною функцією, яка містить лише один параметр (τ):

$$\Delta P = A \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (3.1)$$

де A – частота зіткнень молекул;

τ - характерний час дифузії;

t – час, сек.

Відповідні експериментальні дані показані на Рис. 3.3. При постійній температурі характерні часи сорбції та десорбції для одного зразка збігалися в межах похибки експерименту. На характерний час дифузії водню в зразках ТВОГ і МТВОГ може вплинути конверсія між орто- і пара-спіновими модифікаціями молекул H_2 . Тож була застосована методика усунення цього ефекту з результатів вимірювань, при якій характерні часи сорбції та десорбції вимірюються протягом короткого інтервалу часу, коли спін-ядерне перетворення практично неефективне [66].

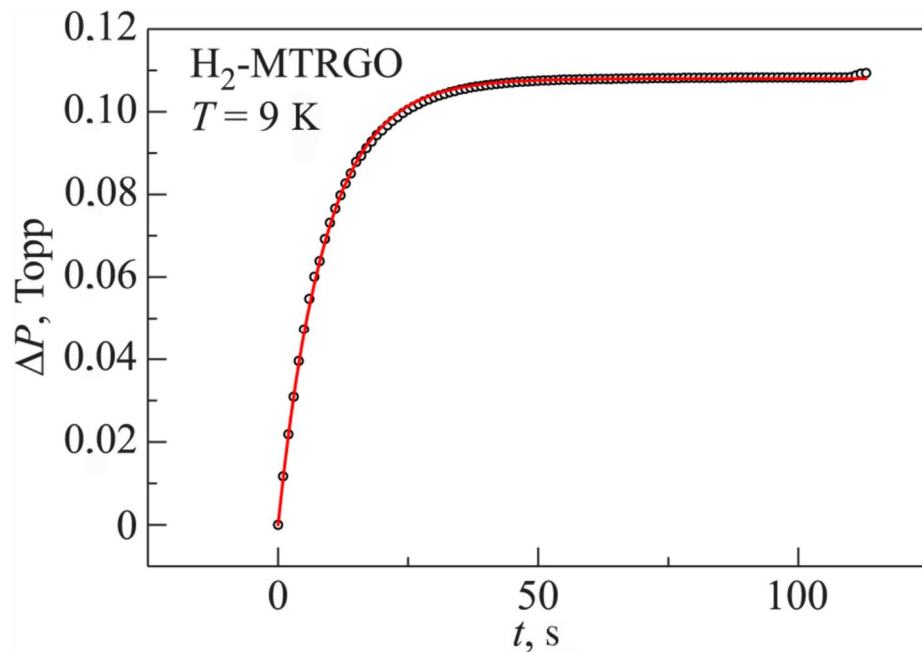


Рис. 3.3. Експериментальні дані зміни тиску в процесі десорбції H_2 зі зразка H_2 -MTRGO (МТВОГ) (кільця) і результати їх опису за допомогою експонентної функції (лінія) (як приклад наведено значення, отримані при температурі 9 К).

На рисунку 3.4 показано температурні залежності часу десорбції H_2 зразками ТВОГ та МТВОГ. Слід зазначити, що похибка вимірювання, пов'язана з власним часом встановлення теплової рівноваги (часом термалізації) у вимірювальній комірці, була для всіх зразків і в усьому температурному діапазоні досліджень принаймні на порядок меншою за виміряний час.

Зі зниженням температури від 50 К приблизно до 35–40 К час сорбції водню збільшується для МТВОГ. Ця залежність вказує на те, що в даному інтервалі температур кінетика сорбції в основному визначається термоактивованою дифузією молекул H_2 . З подальшим зниженням температури час сорбції зразка МТВОГ зменшується (Рис. 3.4).

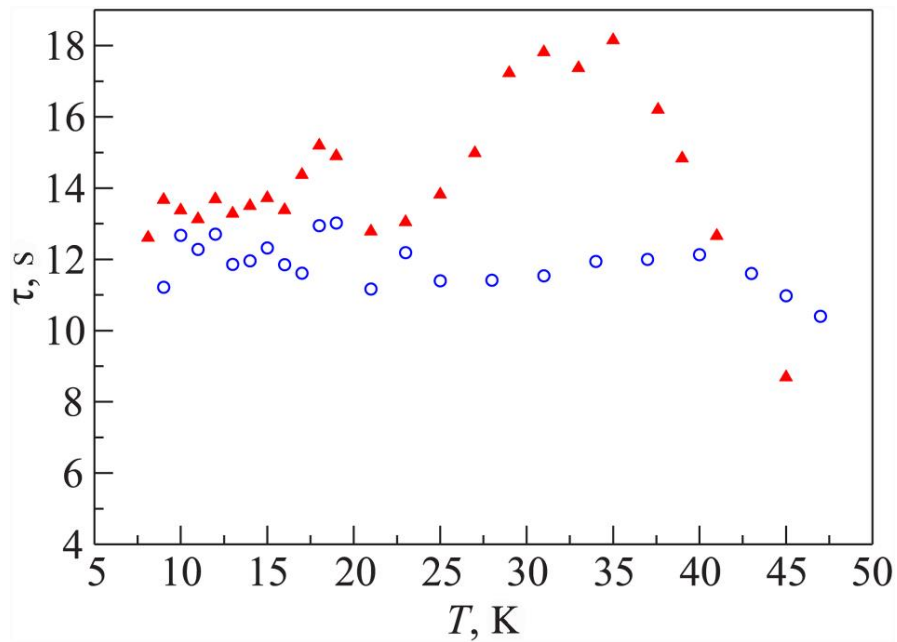


Рис. 3.4 Температурні залежності характеристичних часів сорбції H_2 вихідним термічно відновленим оксидом графену (ТВОГ ○) і термічно відновленим оксидом графену, обробленим імпульсним високочастотним розрядом у середовищі водню (МТВОГ ▲).

При температурах нижче 20 К характерні часи сорбції H_2 для обох зразків слабо залежать від температури. Такі особливості температурної залежності часу сорбції свідчать про те, що при температурах нижче 20 К домінуючим процесом дифузії, який задає швидкість десорбції, є повздовжня дифузія молекул H_2 між графен-оксидними вуглецевими площинами оскільки потенційні в центрі вуглецевих гексагонів є мінімальними [71]. Немонотонна залежність $\tau(T)$ для зразків ТВОГ і МТВОГ, швидше за все, пояснюється конкуренцією між термоактиваційним дифузійним механізмом, який домінує при температурах вище 40 К, і механізмом продольної дифузії, внесок якого переважає при низьких температурах. Подібні ефекти вже спостерігалися раніше в дослідженнях сорбції газу фулеритом C_{60} [67], одностінними вуглецевими нанотрубками [68, 69] і відновленим оксидом графену [61, 70].

Використовуючи отримані дані про характерні часи τ , коефіцієнти дифузії водню у зразках ТВОГ та МТВОГ були оцінені за допомогою формули:

$$D \approx \frac{\bar{l}^2}{4\tau} \quad (3.2)$$

де \bar{l} – середній розмір гранул порошку ТВОГ та МТВОГ (~ 10 мкм);

τ – характерний час дифузії.

Якщо припустити, що гранули порошку оксиду графену заповнені молекулами H_2 вздовж вуглецевих площин, то коефіцієнт пропорційності в знаменнику рівняння (2), що описує дифузю, близьку до двовимірного випадку, було прийнято рівним 4. Аномальну поведінку коефіцієнтів дифузії H_2 при температурах нижче 10 К для зразків ТВОГ можна пояснити капілярною конденсацією молекул H_2 у міжшарових просторах [71].

Для визначення енергії активації (E_a) дифузії водню в зразках ТВОГ та МТВОГ побудували температурну залежність коефіцієнтів дифузії в координатах $Y = \ln D$ та $X = 1/T$ (Рис. 3.5).

Енергію активації визначали лінійною апроксимацією експериментальних даних для термоактивованої ділянки за формулою:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

де D_0 – коефіцієнт, що залежить від частоти зіткнень домішкових молекул з матрицею;

k_B – стала Больцмана.

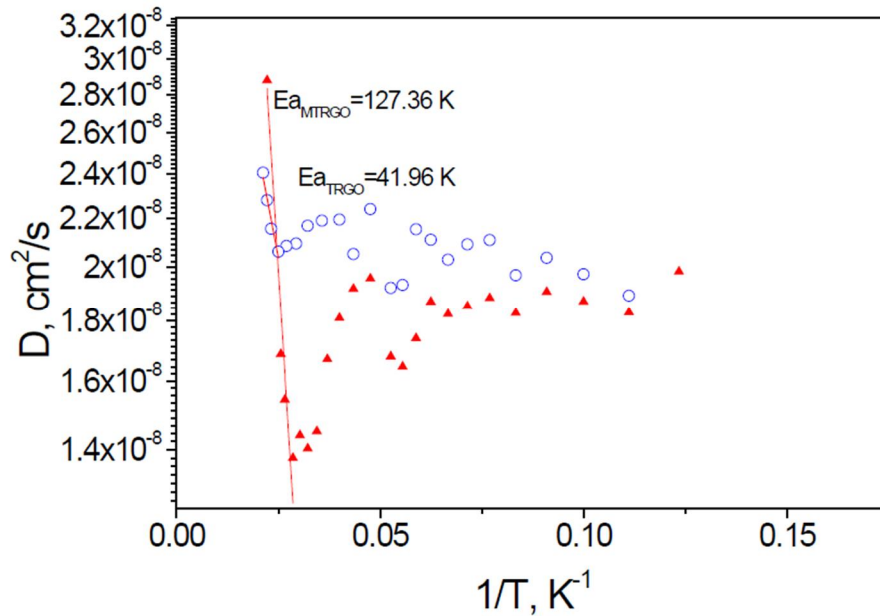


Рисунок 3.5 Залежності коефіцієнтів дифузії водню в зразках від $1/T$: вихідний термічно відновлений оксид графену (ТВОГ - o) і термічно відновлений оксид графену, оброблений імпульсним високочастотним розрядом у середовищі водню (МТВОГ - ▲)

Розрахунки енергії активації, показують, що енергія активації дифузії водню в зразку МТВОГ в 3 рази вища, ніж у необробленого плазмою зразка ТВОГ. Це можна пояснити взаємодією між молекулярним воднем і воднем, який був хімічно сорбований під час обробки розрядом і приєднаний ковалентними зв'язками до вуглецевих поверхонь.

3.2 Визначення кількості хімічно сорбованого водню зразком оксиду графену обробленим плазмою водню

Кількість водню, хімічно сорбованого зразком МТВОГ в результаті обробки імпульсним розрядом, визначали за допомогою десорбційного газоаналізатора в інтервалі температур 293–1223 К [1]; установка та методологія дослідження описані в [72].

Перед дослідженням зразок МТВОГ, що був оброблений імпульсним розрядом, ми витримували в середовищі водню при кімнатній температурі і тиску 2 Торр протягом 24 годин.

Безпосередньо перед початком дослідження з вимірювальної комірки видалили газоподібний водень. Зразок піддавали ступінчастому нагріванню з кроком 100 °С. Газ, що виділявся із зразка при кожному значенні температури зразка, конденсувався на поверхні, охолодженій рідким гелієм.

Температуру зразка підтримували постійною до тих пір, поки тиск у вимірювальній комірці не знизився до 10^{-3} Torr. Після цього комірку із зразком від'єднували від вимірювальної системи клапаном, а зібраний конденсат піддавали якісному та кількісному аналізу. Діаграма десорбції високотемпературного газу із зразка МТВОГ наведена на (Рис. 3.6). На (Рис.3.7) показано схему високотемпературного газоаналізатора.

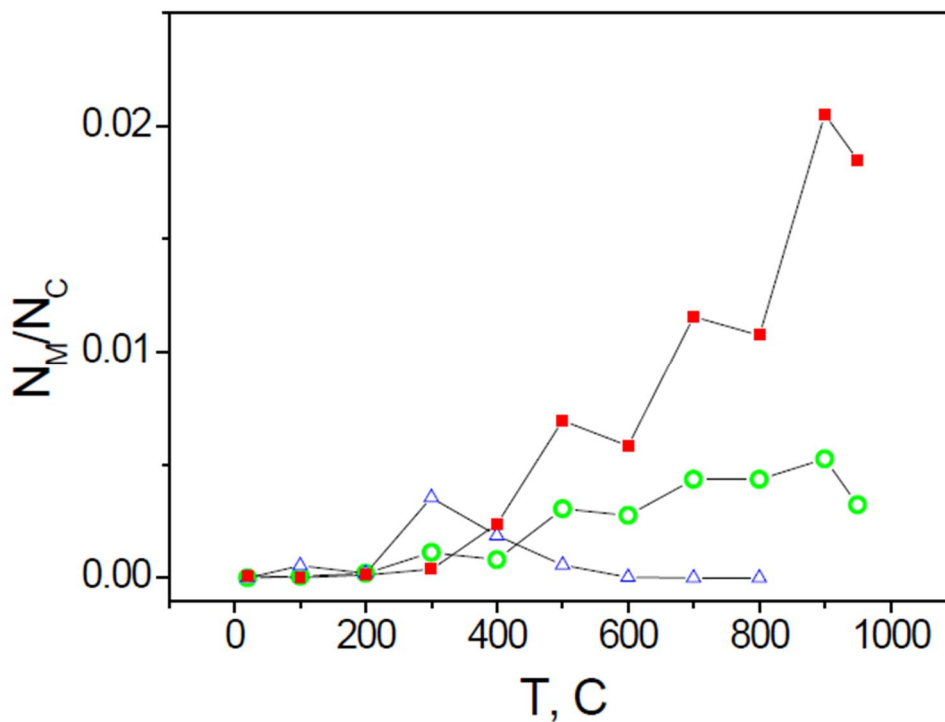


Рис. 3.6. Діаграма високотемпературної десорбції газів із зразка МТВОГ (у молекулах газу N_M на один атом вуглецю N_C) (заповнені квадрати – H₂, кола – CH₄, трикутники – CO₂).

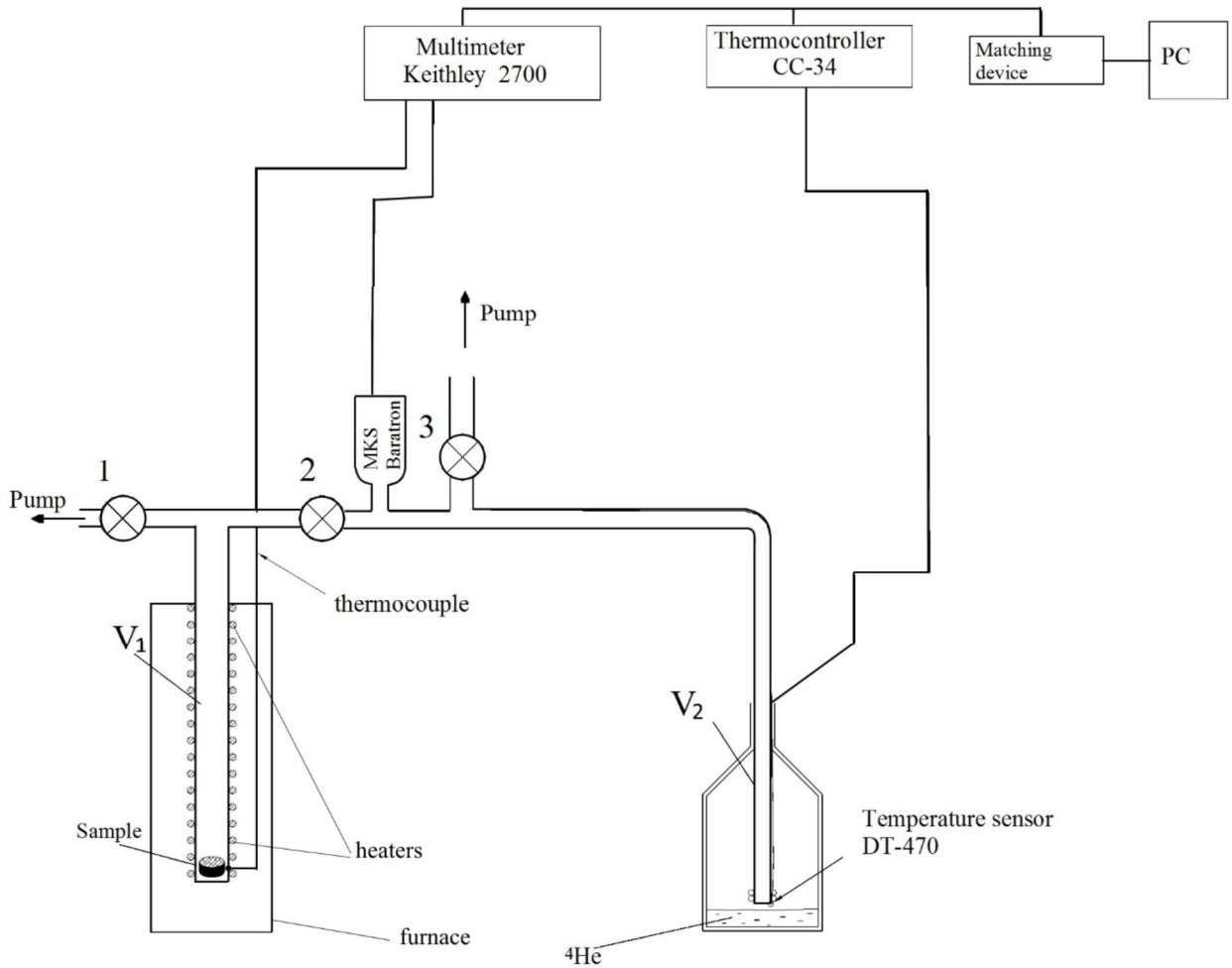


Рис. 3.7. Високотемпературний десорбційний газоаналізатор.

Отримані дані показують, що спостерігалася значна десорбція водню із зразка МТВОГ при нагріванні зразка вище 300 °С. При цьому, маємо зазначити, що діаграма десорбції для зразка МТВОГ є немонотонною. Цю поведінку можна пояснити різними хімічними зв'язками водню, хемосорбованого зразком (С-Н, С-О-Н, С-О-ОН тощо).

Крім водню, газ, десорбований зі зразка, містив метан, вуглекислий газ і невелику кількість монооксиду вуглецю. Наявність таких газів може бути зумовлена термічним розкладанням сполук, що утворюються під час хемосорбції, а також видаленням під час нагрівання кисневмісних груп у зразку. Загальна атомна концентрація водню, хемосорбованого зразком МТВОГ, становила 15,4 ат.% (1,3 мас.%).

Висновки до Розділу 3

Таким чином, підсумовуючи результати викладених у даному розділі дисертаційної роботи досліджень, можемо відзначити наступне:

1. Розроблено оригінальний підхід до модифікації графенових площин шляхом приєднання до них іонізованого високочастотним імпульсним розрядом водню [1]. Такий підхід дозволяє ефективно обробляти не тільки зовнішню поверхню пакетів графенових площин, але і приводить до утворення хімічних зв'язків між вуглецевими атомами і воднем у прошарках між графеновими площинами у пакетах.
2. Шляхом обробки термічно відновленого оксиду графена високочастотним імпульсним розрядом в атмосфері водню при зниженому тиску створено модифікований термічно відновлений оксид графена (МТВОГ). МТВОГ складається з відокремлених вуглецевих площин і містить кисневі, киснево-водневі та водневі ковалентно-зв'язані функціональні групи. Завдяки функціоналізації МТВОГ придатний для утворення надійних зв'язків графенових площин з полімерними компонентами і є перспективним для створення нанокompозитів з підвищеними експлуатаційними характеристиками, що можуть бути використані в автомобільній, оборонній і ракетно-космічній галузях. МТВОГ не містить токсичних речовин і також може бути використаний у біосумісних структурах.
3. Виявлено, що обробка зерен термічно відновленого оксиду графена іонізованим воднем приводить до «розштовхування» площин у пакеті і, таким чином, до зростання відстані між вуглецевими площинами у пакетах, що добре підтверджується зсувом максимуму низькотемпературної десорбції водню до низьких температур. Це відбувається через зменшення впливу протилежної графенової площини на фізично сорбований на графені водень, в результаті чого він може десорбуватися з графенового пакету при більш низьких температурах. Крім того, зростання об'єму пор, або

прошарків між графеновими площинами, а також наявність дефектів збільшило сорбційну ємність модифікованого графена у 1,5 рази.

4. Визначено, що оброблення зерен термічно відновленого оксиду графена іонізованим воднем уповільнило вихід фізично сорбованого водню зі зразка при десорбції, тобто, привело до зменшення коефіцієнтів дифузії фізично сорбованого водню при низьких температурах, і, відповідно, до збільшення енергії активації дифузії водню у модифікованому імпульсним розрядом графені. Зроблено припущення, що причиною такого уповільнення є взаємодія молекулярного фізично сорбованого на графені водню з хімічно пов'язаним з графеновими площинами воднем.
5. Шляхом високотемпературної термопрограмованої десорбції встановлено, що обробка імпульсним розрядом у атмосфері водню призвела до хемосорбції 1,3 мас. % водню модифікованим термічно відновленим оксидом графену.

РОЗДІЛ 4 МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ З ДОДАВАННЯМ ОКСИДУ ГРАФЕНА

4.1 Механічні властивості графену

В роботі [73] для виявлення пружних властивостей мембран графену, товщиною від 2 до 8 нм використовувався атомно-силовий мікроскоп (АСМ). Товщина мембрани у 2 нм відповідає 5-ти шарам графену [46]. На рисунку 4.1.1 наведено схему експериментальної індикації модуля Юнга (модуля пружності) індентором АСМ.

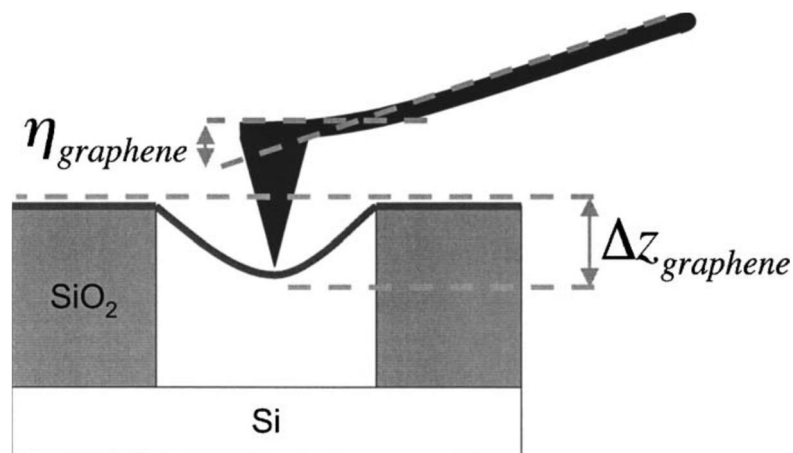


Рис. 4.1. Схема експериментального застосування індентора АСМ, який відхиляється під час натискання на підвішений графеновий лист (мембрану) [73].

Вирахований модуль Юнга становив 0,5 ТПа, для порівняння був взятий модуль Юнга об'ємного графіту – 1 ТПа.

4.2 Полімерні композити з додаванням оксиду графену

З літературних даних відомо про суттєве покращення механічних властивостей виробів з епоксидних смол [74]. В даній роботі в якості зміцнюючої домішки використовувався оксид графена модифікований полі(бутадієн-акрилонітрилом) з кінцевими аміногрупами (poly(butadiene-acrylonitrile) (ATBN) (ATBN)) - GA, чистий графен з різною кількістю шарів GS1, GS2 та не модифікований оксид графена (GO, ОГ). Епоксидний композит

з модифікованим ОГ продемонстрував півторакратне підвищення в'язкості руйнування та підвищення у 2.4 рази енергії руйнування, концентрація ОГ (яка дала найкращі результати) в смолі становила 0,04 мас % та 0,02 %. Проте міцність на розрив мала тенденцію знижуватись при додаванні будь якого типу графена (Рис. 4.2), а модуль пружності суттєво не зростає, навіть при більш високих концентраціях.

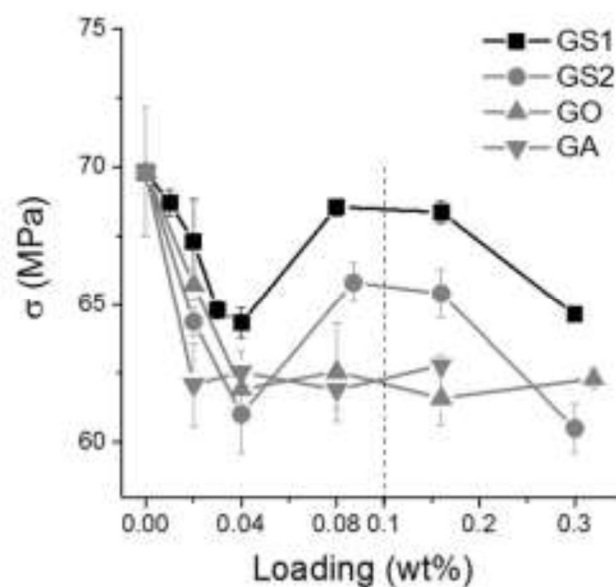


Рис. 4.2. Межа міцності епоксидних нанокompозитів. Пунктирна лінія перпендикулярно осі x це зміна масштабу [74].

Слід зауважити, що в даній роботі після процесу отримання (метод на кшталт метода Хаммерса) луски ОГ були значно окислені, відношення атомної кількості C/O становило 2/1. ОГ додавався до затверджувача епоксидної смоли у вигляді порошку до затверджувача епоксидної смоли із-за його невисокої в'язкості, для зручності диспергування часток ОГ ультразвуком. Товщину (кількість шарів) отриманого ОГ не було оцінено, але автори вважають, що в результаті обробки ультразвуком вони мали моношаровий оксид графена.

Варто відзначити роботу [75], в якій методом лиття під тиском поліефіреміду (PEId) вдалося отримати упорядковане, переважно в одному

напрямку (вздовж стінок прес-форми) розташування часток декількашарового графена, середнім діаметром 3,9 мкм та товщиною (кількістю шарів) до 10 нм. Випробування міцності на вигин, модуля пружності, міцності на розтяг виявили покращення характеристик. Особливо відзначились модуль пружності, котрий підвищився на 100% у разі лиття під тиском при вмісті графенових пластифікаторів біля 5% мас.

Багато прикладів створення композитів з різними вуглецевими наноструктурами (графен, нанотрубки, фулерен тощо) наведені в оглядовій статті [76].

В даному розділі будуть розглянуті два типи полімерних композитів з додаванням оксиду графену у вигляді лусок, так званий дисперсно-зміцнений або дисперсний композитний матеріал (ДКМ) та гібрид волоконно-зміцненого композитного матеріалу ВКМ і ДКМ:

- клей на основі комерційної епоксидної смоли ЕДП-20 з додаванням оксиду графену;
- поліефірна смола – скловолокно – графеноксид.

Композитні клеї - це суміші речовин органічної або неорганічної природи, які поєднують такі властивості, як добра адгезія, висока механічна міцність в певному інтервалі температур, відсутність крихкості, мінімальна усадка при затвердінні. Зазвичай адгезія клею до склеюваної поверхні перевищує когезію всередині клейової плівки. Тому в клейових виробках намагаються отримати клейовий шов мінімальної товщини.

4.3 Епоксидний клей з додаванням термічно відновленого оксиду графену, механічні властивості

У якості полімерної матриці був використаний епоксидний компаунд ЕДП-20. Оксид графену (ТВОГ), отриманий методом описаним в розділі 2, був диспергований в рідкій епоксидній смолі (концентрація 1 ваг.% на вагу смоли без затверджувача) за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (22

кГц) при температурі не вище 40 °С (охолювана ванна). Суміш оброблялась ультразвуком при потужності ультразвуку 50 Вт протягом 30 хв.

Після додавання затверджувача, відсоткова маса якого встановлювалась за відношенням до смоли без ТВОГ, клейова суміш наносилася на обидві поверхні *алюмінієвих* пластин, що склеювались. Процес склеювання був проведений по [77] - склеювана площа становила 1см², механічне навантаження на площу склеювання становило 1 кг, час склеювання 24 години при кімнатній температурі. Розміри склеюваних металевих пластин показані на (Рис 4.3).

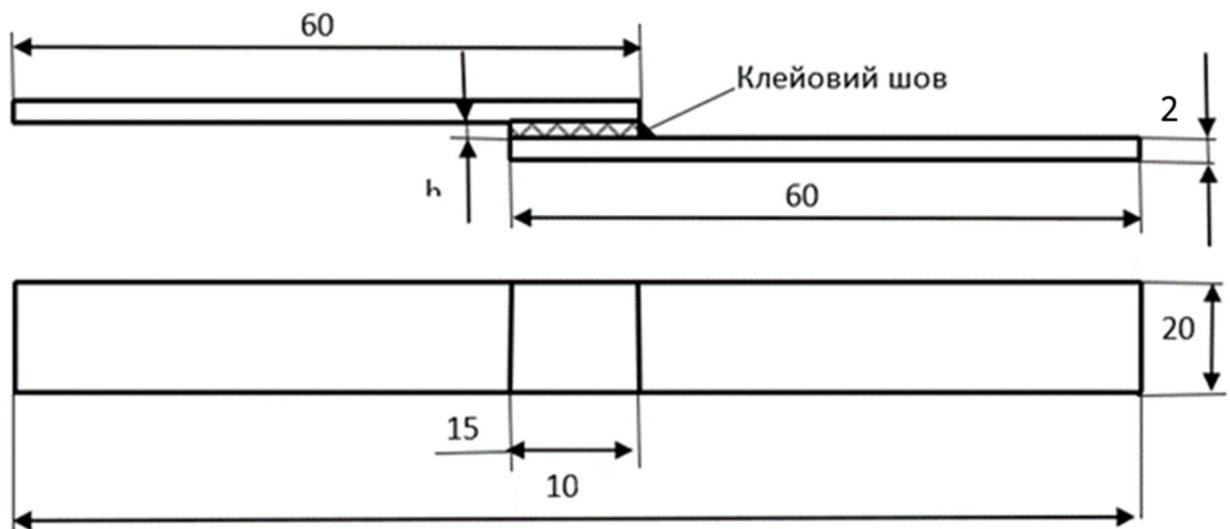


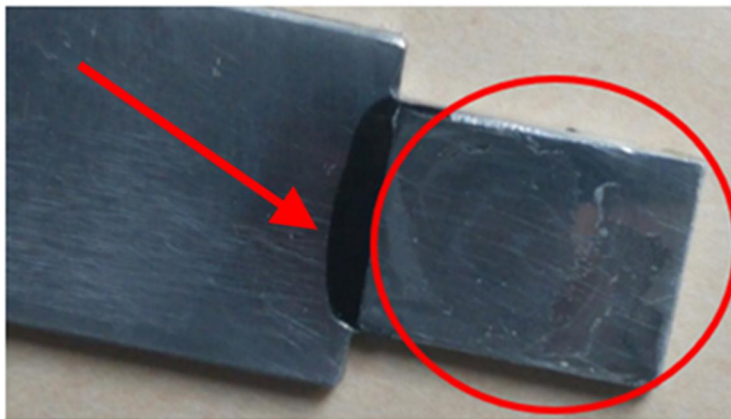
Рис. 4.3. Схема клейового з'єднання

Випробування на зсув проводилися на стандартній розривній машині [77].

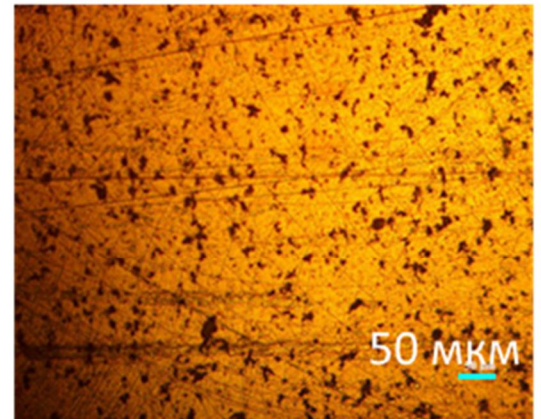
Результати випробувань наведені в Табл. 4.1. Також на (Рис. 4.4) показано зображення стану дисперсії графену отримане з оптичного мікроскопі МБІ-6 на відбиття світла зі збільшенням у 19 разів. На рисунку 4.5 скануючою електронною мікроскопією показано морфологію поверхні злома зразка.

Таблиця 4.1. Результати випробувань міцності клейових з'єднань зразків на зсув при вмісті 1% мас ТВОГ.

Показник	Нанокompозитні зразки склейки: ТВОГ- епоксидний компаунд (середн.)	зразки склейки: епоксидний компаунд
Міцність на зсув, МПа	7,4	2,07



Загальний вигляд злому зразка



Оптична мікроскопія (на відбиття світла)

Рис. 4.4. Зразки клейових з'єднань після випробувань [78].

Як можна бачити з оптичної мікроскопії (Рис. 4.4), в зоні злому частки ТВОГ досить добре дисперговані, натомість на загальному вигляді видно підвищену концентрацію, скупчення (червона стрілка) часток ОГ на краю склейки. На тому ж загальному вигляді зона злому виглядає прозорою, знову ж таки із-за гарної дисперсії лусок ТВОГ [78].

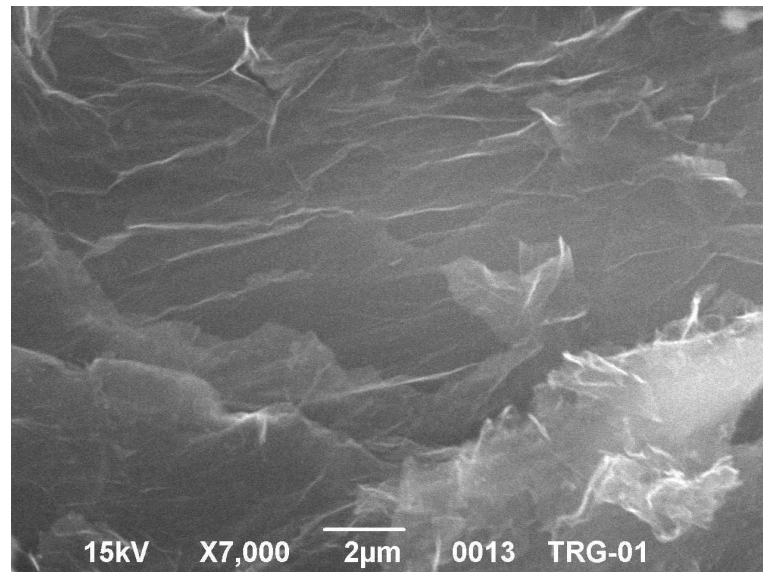


Рис. 4.5. Зображення поверхні злому зразка клейового з'єднання, отримане за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

Таким чином, виникає питання стосовно концентрації часток ТВОГ саме в прозорій зоні склеювання. Її можна оцінити знаючи товщину шару композиту між пластинами алюмінію. Але за даної методики склеювання [77], така ситуація з вичавлюванням залишків клею буде виникати у будь-якому разі. Тому конкретне значення концентрації концентрацію ТВОГ слід підбирати враховуючи технології склеювання певних деталей в авіа- або автомобілебудуванні тощо.

4.4 Механічні властивості композиту поліефірна смола – скловолокно – оброблений плазмою водню термічно відновлений графеноксид

В даному дослідженні оксид графену оброблений плазмою водню (МТВОГ) та вихідний ТВОГ додавався до поліефірної смоли в концентраціях, вказаних в Табл. 4.2. Вихідний ТВОГ був відпалений у вакуумі при 300 °С, методика отримання та обробки плазмою описана в попередніх розділах. Після диспергування ТВОГ в смолі ультразвуком (модель диспергатора - УЗДН-2Т

(22 кГц)) потужність ультразвуку ~ 50Вт, час обробки 30 хв в охолодженій ванні) до компаунду смола-ТВОГ додавався затверджувач (відносно маси смоли без ТВОГ). Така ж методика була використана і при додаванні МТВОГ. Даний компаунд мав час «життя» близько 30 хв, за цей час шар за шаром в спеціальну форму наливався рідкий компаунд, туди ж розміщувався клаптик склотканини, який зверху знов заливався рідким компаундом. Таким чином, шар за шаром заповнювався об'єм всієї форми. Після полімерізації залишки краї матеріалу оброблялись різанням, розмір та методика створення зразків обумовлена ДСТУ [77].

Випробування *ударної в'язкості* здійснювалося на спеціальному маятниковому копрі КМ-0,5Т за методикою Шарпі. Показник ударної в'язкості (Дж/м²) отримували діленням роботи (Дж), витраченої на руйнування, на середній поперечний переріз зразка (м²).

Вимірювання *мікротвердості* композитів та чистих полімерів проводили при кімнатній температурі за допомогою мікротвердостного індентора ПМТ-3 за методом Віккерса. Навантаження становило 0,1 Н, тривалість навантаження становила 10 хвилин.

Визначення *межі міцності при вигині* було проведено на універсальній випробувальній машині ЦДМ 10/91. Випробування полягли в короткочасному навантаженні на зразок і визначенні руйнівного напруження при згині як відношення згинального моменту до опору поперечного перерізу зразка. Середні результати всіх випробувань для 10 зразків наведені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Результати вимірювань механічних властивостей композиту поліефірна смола-скловолокно-ТВОГ (МТВОГ) та контрольного зразків композиту поліефірна смола-скловолокно

Показник	ТВОГ			МТВОГ			Контрольний зразок – поліефірна смола-скловолокно
	0,3	0,5	1	0,3	0,5	1	
Концентрація ОГ (%) в смолі без затверджувача	0,3	0,5	1	0,3	0,5	1	0
Статична міцність на згин, МПа	238	288	300,9	247	290	322	210
Ударна в'язкість, Дж/м ²	45	54	68,5	48	57	71	49,7
Мікротвердість, МПа	287	320	384	298	345	390	194,6

Збільшення мікротвердості нанокompозитного зразка з вихідним ОГ склало до 82%, ударної в'язкості до 37%, міцності на статичний вигин до 52% відносно контрольного зразка. У разі додавання до композиту обробленого розрядом ТВОГ (МТВОГ) збільшення мікротвердості зразка склало до 100%, ударної в'язкості до 43%, статичного вигину до 54% відносно контрольного зразка. Додавання обробленого розрядом оксиду графену зменшило усадку при полімеризації нанокompозитного зразка на 15% відносно контрольного зразка.

Висновки до Розділу 4

Розроблено новий підхід до створення нанокompозитів – матеріалів, які містять наноструктурні наповнювачі, що надають таким системам поліпшені експлуатаційні характеристики. Такий підхід полягає у введенні до полімерної

матриці невеликих кількостей (до 1 мас.%) термічно відновленого оксиду графену (ТВОГ) або модифікованого височастотним імпульсним розрядом термічно відновленого оксиду графену (МТВОГ), що суттєво збільшує механічну стійкість композиту.

Міцність клейового з'єднання виросла у 3 рази при додаванні 1% ТВОГ до епоксидного клею.

Збільшення мікротвердості нанокompозитного зразка (скловолокно-поліефірна смола), що містив 1мас.% ТВОГ склало до 82%, ударної в'язкості до 37%, міцності на статичний вигин до 52% відносно контрольного зразка. Додавання до складу композиту 1 мас.% МТВОГ збільшило мікротвердість зразка до 100%, ударну в'язкість до 43%, статичний вигин до 54% відносно контрольного зразка, а також зменшило усадку при полімеризації на 15%.

В отриманих в даному розділі результатах зацікавлені підприємства м. Харкова, зокрема ПрАТ «Харківський завод транспортного обладнання» та Харківське конструкторське бюро з машинобудування імені О.О. Морозова, з якими проводяться спільні роботи у напрямку створення нових композитних високотехнологічних виробів.

РОЗДІЛ 5 ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРАТОВАНОГО ФУЛЕРЕНУ C₆₀

Загальні характеристики фуллеренгідрату

Гідратований фулерен являє собою оточену молекулами води молекулу фулерену. Така ситуація може виникнути при дисперсії окремих молекул у водному об'ємі при певних нестандартних умовах. На сьогоднішній час Р/Т (тиск/температура) діаграма розчинності C₆₀ у воді ще не створена. Молекули C₆₀ у вигляді порошку при нормальних умовах майже нерозчинні у воді. Звичайно та для того, щоб отримати дисперсію (завись) окремих молекул C₆₀ у воді, їх попередньо функціоналізують ОН групами. Однак енергії бар'єру хемосорбції для графеноподібних молекул вже відомі, і по суті оснований на енергії, якої не достатньо для доведення стану sp² до sp³. Відмінність енергетичного стану фулерену C₆₀ від графену, начебто, якраз і полягає в тому, що фулерен вже має наближення до більш збудженого стану sp³, тож бар'єр хемосорбції фулерену трохи нижче, ніж у графена¹³. Тому хемосорбція декількох атомів водню, або ОН груп повинна потребувати менших затрат енергії. Різниця температур початку окислення на повітрі для графіту (400 °С [99]) і фулерену C₆₀ (250 °С [87]) у відсотках становить ~ 37% (якщо за 100 % взяти температуру окислення графіту).

Енергія, необхідна для локалізації π зв'язків між шарами графіта, становить 35 меВ (підрозділ 1.3). Для фулерена C₆₀ і графена, внаслідок кривизни, цей бар'єр (бар'єр хімічної активації) повинен бути нижчим. Але наскільки саме, це питання поки що залишається відкритим.

Модифікований C₆₀ шляхом хімічного приєднання до нього ОН груп називають *фулеренолом* або *фулеролом* (Рис.5.1) (комерційні назви можуть

¹³ Можна припустити, що бар'єр хемосорбції буде нижчий на 34 % від бар'єру графіту оскільки різниця потенціалів іонізації C₆₀ (1ст.) та графіту (1 ст.) становить 34%. Отже схоже, що «домішок» s підрівня у p на 34 % більший ніж у графіту, тобто трапилось перекриття зон на 34% відносно 0% у графіті (див. Табл. 1, ст. 39).

бути іншими). Максимальна можлива кількість сорбованих до молекули C_{60} молекул ОН сягає 24-х. Такий продукт має формулу $C_{60}(OH)_{24}$.

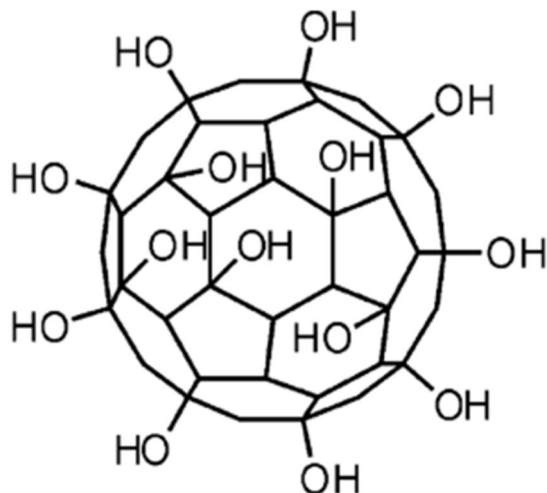


Рис. 5.1. Схематична структура фулеренола (фулерола) $C_{60}(OH)_{24}$.

Як було показано вище, що підтверджено експериментально, атоми вуглецю в конденсованому стані при утворенні хімічного зв'язку з сорбатом змінюють свою гібридизацію [37, 38], що призведе до деформації C_{60} (Рис. 5.2) [79].

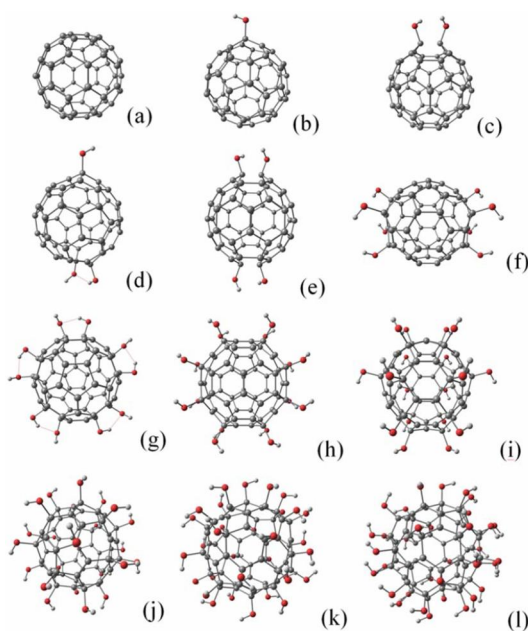
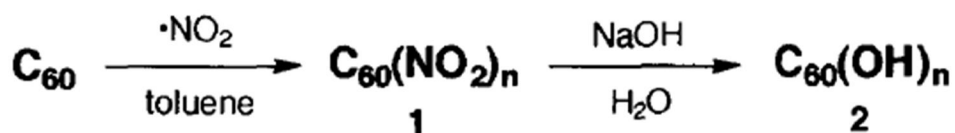


Рис. 5.2. Різні варіанти хім. модифікації молекули C_{60} групами ОН за ступенем функціоналізації, (j)- $C_{60}OH_{24}$, (k)- $C_{60}OH_{32}$, (l)- $C_{60}OH_{36}$ [79].

5.1 Методи отримання водного розчину C₆₀

В переважній більшості підходів, для того щоб скупчення молекул C₆₀ були розчинні у воді, спочатку потрібно хімічно ззовні модифікувати кожну молекулу C₆₀, отримуючи фулерол (Рис. 5.1). Це стає можливим при розчиненні порошку C₆₀ в полярних органічних розчинниках. Після подальшої обробки ультразвуком та фільтрації або випаровування розчинника отриманий порошок дійсно добре розчиняється у воді [80]. В роботі [81] багаторазове додавання радикалів *діоксида азоту* до молекул C₆₀ призвело до виділення твердих речовин полінітрофулеренів (Рис. 5.3 сполука 1). Гідроліз полінітрофулеренів дав фулереноли (Рис. 5.3 сполука 2).



Scheme 1

Рис. 5.3. Декількаетапний синтез фулерену [81].

Ще одна методика, яку слід відзначити - одержання фулерену за допомогою гідроксилювання C₆₀ при опроміненні ультразвуком в розчині H₂O₂ (30%), який діє як гідроксилюючий реагент. Але подальше відокремлення C₆₀, що не прореагував, проводилось розчиненням у толуолі (Рис. 5.4) [82].

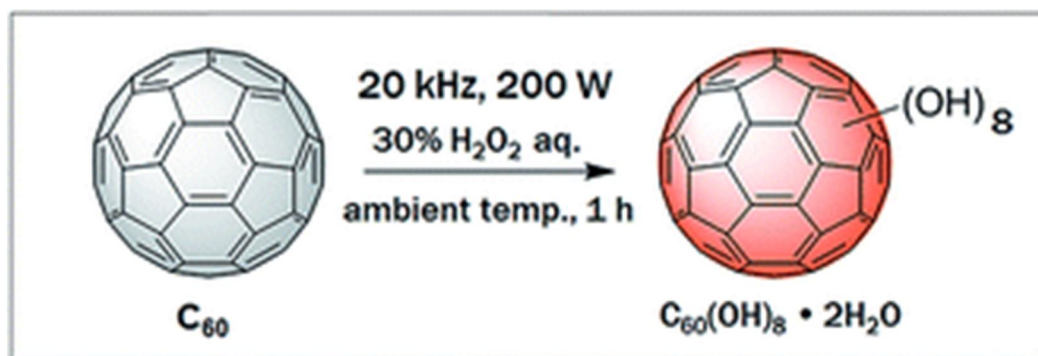


Рис. 5.4. Гідроксилування C_{60} під дією ультразвуку [82]

Мабуть найекологічніша з подібних методик – це розчинення порошку C_{60} шляхом механічного вимішування у менш шкідливому тетрагідрофурани (THF) при кімнатній температурі в атмосфері аргону з послідуєчим додаванням цієї суміші у воду та випаровування розчинника продувкою азотом через суміш (з помірним додаванням, компенсацією випарованої води) [84].

За даними роботи [80], молекули води, що оточують C_{60} , можуть утворювати певний екосаєдричний порядок (Рис. 5.5) під дією магнітного поля на розчин.

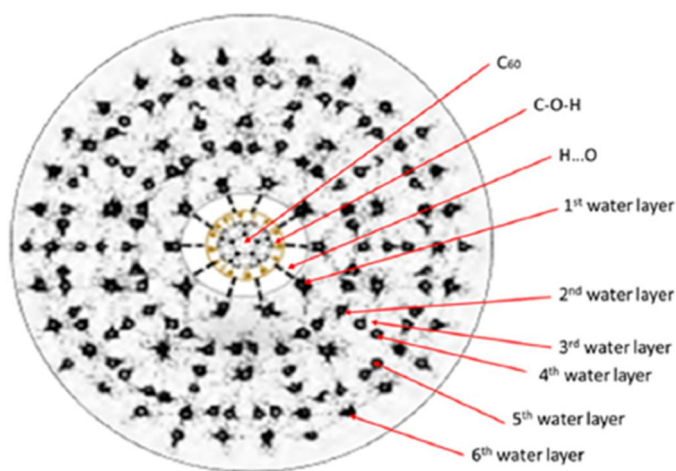


Рис. 5.5 – оточена молекулами води молекула фулерола. Молекули води утворюють шари, в котрих зберігається певний порядок [80].

Виключенням можна вважати роботу [83], в котрій авторам вдалося отримати розчин C_{60} у воді, хімічно не модифікуючи C_{60} , тобто, як вважають автори, ними був отриманий водний розчин саме C_{60} , а не фулеренолу. Дана

методика оснований на донорно-акцепторній взаємодії C_{60} з розчинником з подальшою заміною розчинника оболонкою води. Такий підхід був використаний і в роботі [84]. В оглядовій статті [85] представлено різноманітні методи отримання водного розчину C_{60} , у тому числі без хімічної модифікації молекули фулерену, але з використанням допоміжних речовин (розчинники, поверхнево-активні речовини, тощо).

Отже, на момент створення даної дисертаційної роботи майже всі відомі методики отримання водних розчинів фулерену зводяться до хімічної модифікації фулерену ОН групами та подальшого розчинення їх у воді. Або, навіть якщо хімічна модифікація відсутня, при отриманні водних розчинів, все ж таки, використовуються допоміжні речовини.

5.2 Конденсація суміші парів C_{60} та води

У першому наближенні методику, розроблену в даній дисертаційній роботі можна коротко описати як зіткнення або суміш пари молекул C_{60} та пари води поблизу охолодженої поверхні, що призводить до швидкої конденсації, свого роду загартування, «фіксації» суміші.

Щоб зрозуміти логіку винайдення саме такого метода отримання водного розчину C_{60} , треба узагальнити всі важливі для цієї мети властивості фулерену. Метод конденсації суміші парів базується на таких характеристиках, як: *температура сублімації C_{60} ; бар'єр хемосорбції C_{60} по відношенню до ОН груп (з урахуванням температури пари C_{60} , тобто ступеня збудження); відношення кількості молекул C_{60} та H_2O (тобто тиск насиченої пари C_{60} та води в зоні взаємодії).*

Бар'єр хемосорбції при температурах сублімації фулерену C_{60} (~ 450-500 °С) імовірно можна вивести з різниці перекриття зон алмазу (повна sp^3 гібридизація) та фулерену C_{60} (~ 34%), оскільки цю різницю у відсотках можна співвіднести з різницею ступеня гібридизації sp^3 стану та sp^x (для C_{60} значення x становить ~ 29 %, якщо взяти за 0% sp^2 стан графіту). Тобто, як було показано в розділі 1, існує пряма відповідність кута пірамідизації

(кривизни молекули) до кількості домішки s підрівня у p підрівень (або інакше, валентної зони у зону провідності, ступінь їх перекриття). Якщо згадати бар'єр переходу з sp^2 до sp^3 , що становить 0,9 еВ, та вирахувати від цього значення відсоток sp^x стану для C_{60} (тобто 29 %), отримаємо 0,26 еВ, тобто для досягнення sp^3 стану потрібно $(0,9-0,26 = 0,64$ еВ). Температура сублимації (при тиску середовища 10^{-2} Торр) становить близько 723 К, тобто 0,063 еВ. Як можна побачити, енергія, необхідна для доведення молекули C_{60} до sp^3 стану, та необхідна (наявна) для сублимації C_{60} відрізняються на порядок.

Також, на відміну від мембрани графену, в молекулі C_{60} не відбувається коливань з достатніми амплітудами для переходу деяких атомів С (на піках хвиль) в sp^3 стан. Аналогія зі зниженням бар'єру хемосорбції при підвищенні температури графену також не підходить, оскільки з молекулами C_{60} не взаємодіють іони з досить високими кінетичними енергіями (0,3-0,6 еВ), а лише пара води.

Доведено, що при кімнатній температурі, в нормальних умовах молекули C_{60} дійсно інертні по відношенню до газів O_2 та NO [86]. Але, при більш високих температурах, з роботи [87] відомо, що в інтервалі температур 523 – 673 К (250-400 °С) молекула C_{60} окислюється на повітрі або у атмосфері кисню (піч з продувною атмосферою).

З цього приводу постає ряд питань:

Яким чином була досягнута розчинність C_{60} у воді без хімічної модифікації ? Та чи може при використаному методі відбуватись часткова функціоналізація або окислення молекул C_{60} ? Чи може в процесі осадження відбутись донорно-акцепторна взаємодія C_{60} з водою ?

5.3 Устаткування для отримання твердої фази водного розчину C_{60}

В даній дисертаційній роботі було розроблено та якісно підтверджено новий метод отримання твердого стану розчину $C_{60}(H_2O)_n$ ¹⁴. Детльна характеристика цього стану, а саме: чи являє собою твердий стан окремі молекули C_{60} , та, у якій саме фазі знаходяться молекули води, особливо ті, що безпосередньо контактують з C_{60} , є предметом подальших досліджень, оскільки на цей момент поки що встановити не вдалося. Метою цього дослідження було якісне підтвердження можливості отримання розчину C_{60} у воді *вакуумно-криогенно-сублімаційним методом або (Vacuum-sublimation cryogenic deposition (VS-CD))* [3].

Схема устаткування для отримання твердої фази фулеренгідрату представлена на рисунку 5.6.

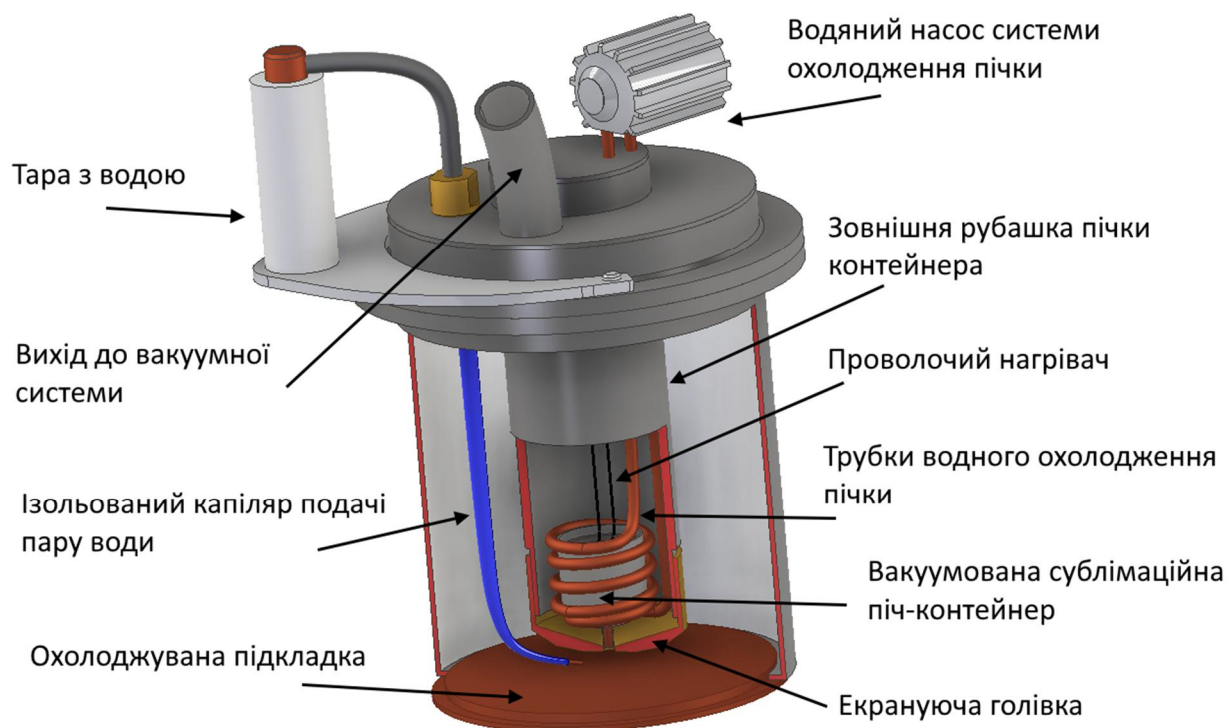


Рис. 5.6. Устаткування для отримання твердої фази $C_{60}@ \{H_2O\}_n$.

¹⁴ Назва $C_{60}@ \{H_2O\}_n$ обрана за аналогією з [88], тобто індекс молекули (А), котра є «захваченою» в оболонку або клітку «загарбника» (В) ставиться на початку – А@В.

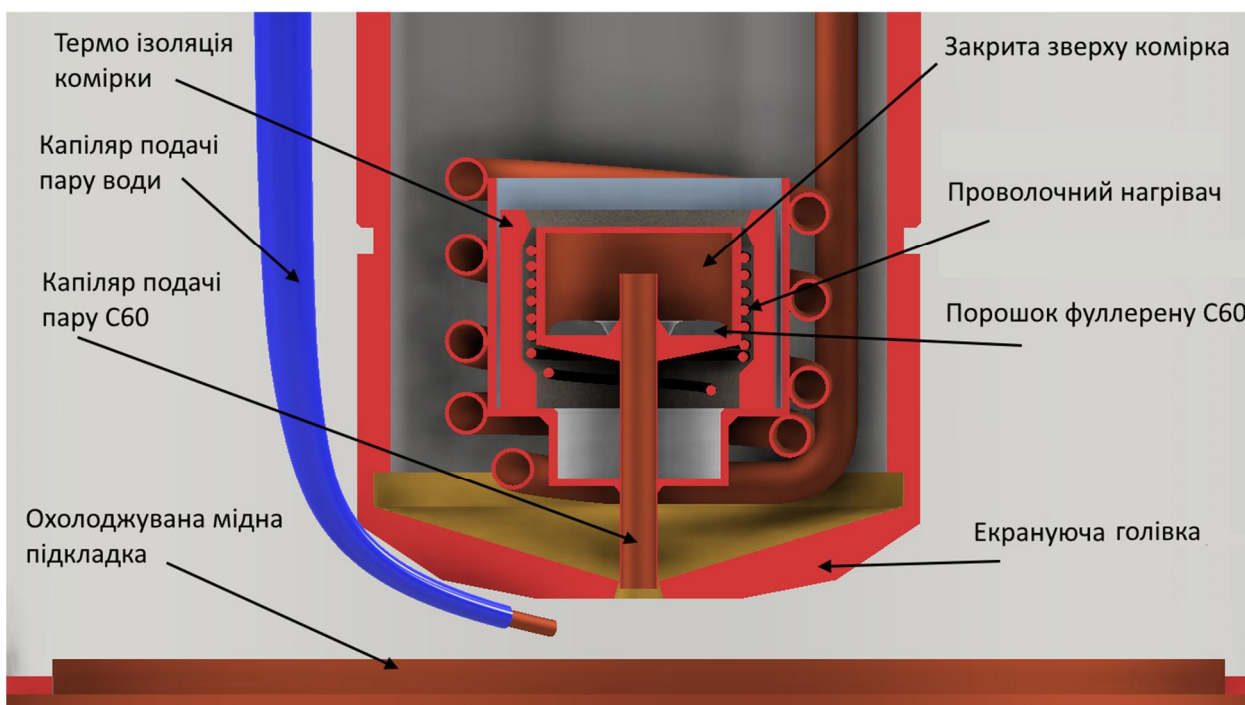


Рис. 5.7. Більш детальний розріз сублімаційної системи

Слід зазначити, що метою створення даного устаткування було дослідження можливості отримання твердої фази водного розчину C_{60} . Ця мета була успішно реалізована в ході виконання дисертаційної роботи.

Однак, устаткування даної конструкції не підходить для отримання кількісного результату. Річ в тім, що при його конструюванні були враховані лише тиск насиченої пари води [89] та C_{60} (Рис. 5.8) [90], та емпірично підібрана відстань обох капілярів до охолоджуваної підкладки і відстань виходів капілярів одного від іншого.

Виходячи з літературних даних, температура необхідна для сублімації окремих молекул C_{60} становить близько $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. При цій температурі тиск насиченої пари C_{60} , становить $3 \cdot 10^{-3}$ Торр (Рис. 5.8) [90].

Подальші дослідження будуть спрямовані на розробку вдосконаленої моделі установки, яка дозволить проводити і кількісні виміри та з'ясувати деталі стану речовини.

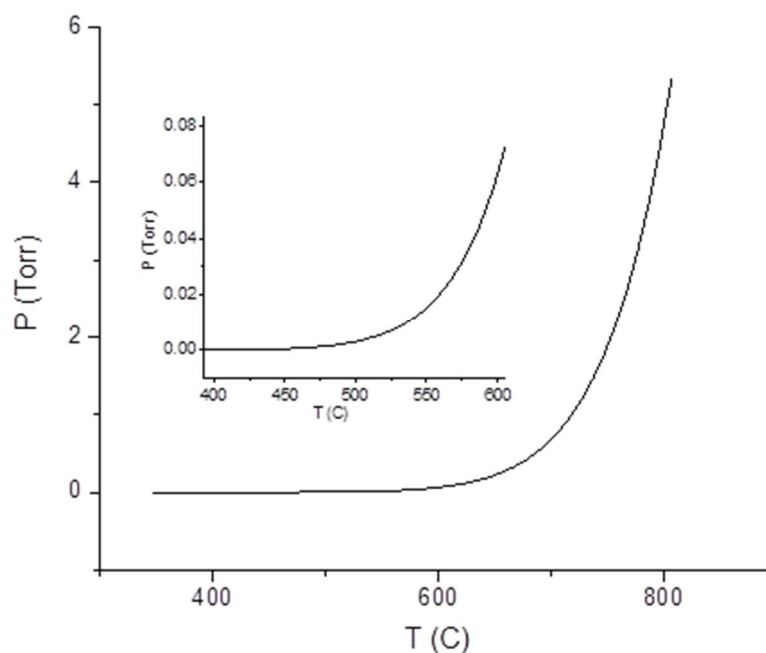


Рис. 5.8. Температурна залежність тиску насиченої пари фулерену C_{60} . Побудовано на основі даних [90]. На вставці показано область низьких тисків $P < 0,08$ Торр.

5.4 Процес отримання рідкого розчину C_{60} у воді

Водяна пара подавалася в камеру конденсації з контейнера, у якому підтримувалася близька до кімнатної температура. Тверду фазу гідратованого фулерену конденсували на охолоджену поверхню при $T_1 = 90$ К і $T_2 = 223$ К та тиску (вакуум) $P = 10^{-2}$ Торр. Водяну пару дроселювали через голчастий клапан для підтримки постійного тиску в комірці та забезпечення необхідних умов конденсації. Використовували двічі дистильовану та деіонізовану воду.

Для отримання добре повторюваного кількісного результату потрібно оцінити дійсну температуру пари C_{60} в зоні взаємодії з парами води, а також для більш якісного змішування парів та збереження температури сублімованих молекул C_{60} потрібно оптимізувати конструкції систем подачі пари та охолоджуваної підкладки. Оптимальна пропускна площа капілярів також має співвідноситись до тиску парів. Але без урахування вказаних параметрів на

даному устаткуванні була підтверджена працездатність цієї методики та отримано достатню кількість рідкої фази $C_{60}@H_2O_n$ для проведення наступних досліджень різними методами.

5.5 Дослідження отриманої суспензії $C_{60}@H_2O_n$

5.5.1 UV-Vis спектроскопія поглинання

Для виявлення агломератів та окремих молекул отриманий конденсат було розплавлено до стану рідини (при кімнатній температурі), та усі подальші дослідження проводилися в рідкому стані при кімнатній температурі або у вигляді висушеної плівки на підкладці.

Були проведені спектроскопічні дослідження в ультрафіолетовій та видимій області (UV-Vis поглинання) твердих плівок C_{60} та рідини $C_{60}@H_2O_n$ (Рис.5.9).

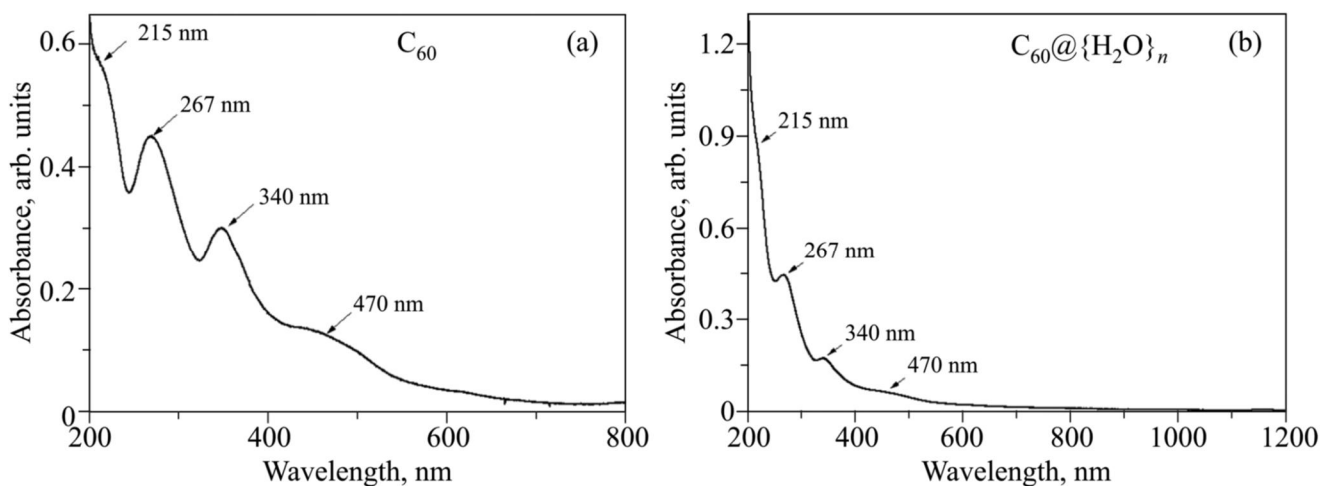


Рис. 5.9. Оптичні спектри поглинання UV-Vis: (a) плівка C_{60} на сапфіровій підкладці; (b) водно-колоїдна субстанція, що містить комплекси $C_{60}@H_2O_n$ (FWCS- fullerene water colloidal solution).

Отримані спектри поглинання як плівки C_{60} на сапфіровій пластині, так і водного розчину $C_{60}@H_2O_n$ виявляють наявність чотирьох основних піків поглинання з центрами при ~ 215 , ~ 267 , ~ 340 і ~ 470 нм, які узгоджуються з

літературними даними про спектри плівки C_{60} на кварці та водних розчинів фулерену (FWCS), що містять комплекси $C_{60}@H_2O_n$ [91]. Важливо відзначити, що як чистий C_{60} , так і розчин $C_{60}@H_2O_n$ мають характерні піки поглинання C_{60} без доказів присутності ковалентних зв'язків з групами ОН. Відомо, що функціоналізація C_{60} , наприклад, ОН групами, призводить до зникнення характерних піків поглинання C_{60} , зокрема при ~ 340 нм [92].

В перших дослідженнях твердої фази фулерену були отримані УФ-видимі спектри для тонкої кристалічної плівки (~ 2 мкм) C_{60} , нанесеної на кварцову скляну підкладку. Спектри поглинання плівки, крім трьох основних, містили чітко виражену широку смугу поглинання 450 нм [93].

На рисунку 5.10 наведені дані ультрафіолетової (UV-Vis) спектрофотометрії (поглинання) твердої плівки C_{60} на сапфіровій підкладці (крива 1) та розплавлених конденсатів $C_{60}@H_2O_n$, що були осаджені у вигляді суміші парів води та C_{60} у випадках двох різних температур підкладки (90 К - крива 2 та 223 К – крива 3).

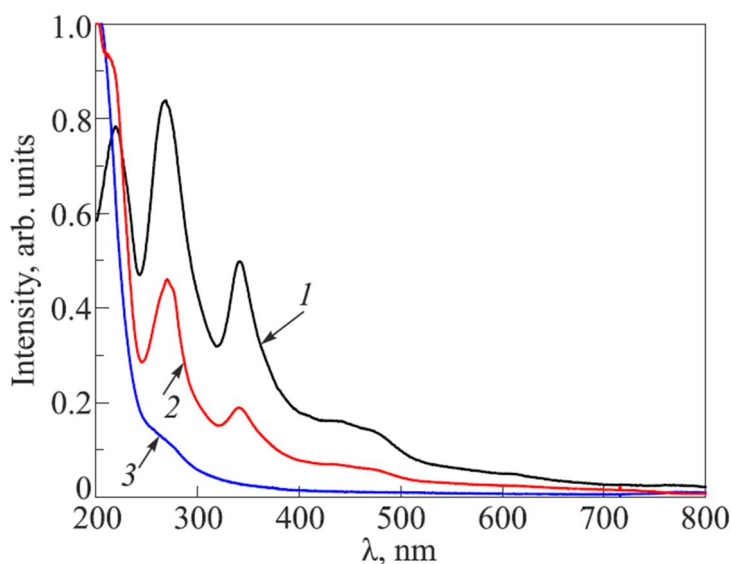


Рис. 5.10. Спектри оптичного поглинання (UV-Vis spectrophotometry) досліджуваних зразків: плівки C_{60} на сапфіровій підкладці (1), водно-фулеренової парової суміші, конденсованої на підкладці при $T_1 = 90$ К (2), водно-фулеренової парової суміші конденсованої на підкладці при $T_2 = 223$ К (3).

Спектри зняті з плівки та розчину (крива 2) демонструють характерні для фулерену максимуми поглинання на довжинах хвиль $\lambda_1 = 344$ нм, $\lambda_2 = 265$ нм, $\lambda_3 = 220$ нм [84] подібні до представлених на рис.5.9. Це вказує на те, що рідина, отримана після плавлення $C_{60}@H_2O_n$, конденсована при 90 К, є водним колоїдним розчином молекул C_{60} .

Спектр поглинання зразка (Рис. 5.10 крива 3), розплавленої конденсованої при $T_2 = 223$ К твердої фази $C_{60}@H_2O_n$, має лише один максимум при $\lambda = 220$ нм. Це можна пояснити тим, що при вищій температурі підкладки процес осадження з парової фази та утворення твердої фази запускає хімічну взаємодію молекул води та фулерену, що призводить до утворення фулеренолу, який є фулереном $C_{60}(OH)_n$, функціоналізованим групами -ОН. Відомо, що -ОН функціоналізація фулерену призводить до зникнення особливостей поглинання в спектрах фулеренолу $C_{60}(OH)_{24}$ у спектральній області, яка розглядається в цьому дослідженні [94]. Можна припустити, що спільна конденсація парів фулерену та води на охолоджену до 223 К поверхню дає змогу часткової функціоналізації або окислення молекули C_{60} , оскільки температура пару C_{60} знаходиться в інтервалі 523 – 673 К. В реакційній камері до сублімації фулерену та подачі пари води не високий вакуум (10^{-3} Торр) отже присутня певна кількість кисню, тож вірогідна наявність окислення певної кількості молекул C_{60} .

Оскільки суміш пари має не ідеальну дисперсію, та відношення кількості молекул води до молекул C_{60} невідома, треба врахувати інтенсивність потоку молекул C_{60} та парів води (та розмір молекул води в зоні змішування). Але з урахуванням малих відстаней виходів капілярів один від одного та відстані обох капілярів від охолоджуваної підкладки можна припустити, що два потоки пари (води та C_{60}) контактують до конденсації на підкладку в зоні градієнтного зниження температури (зона змішування парів C_{60} та води).

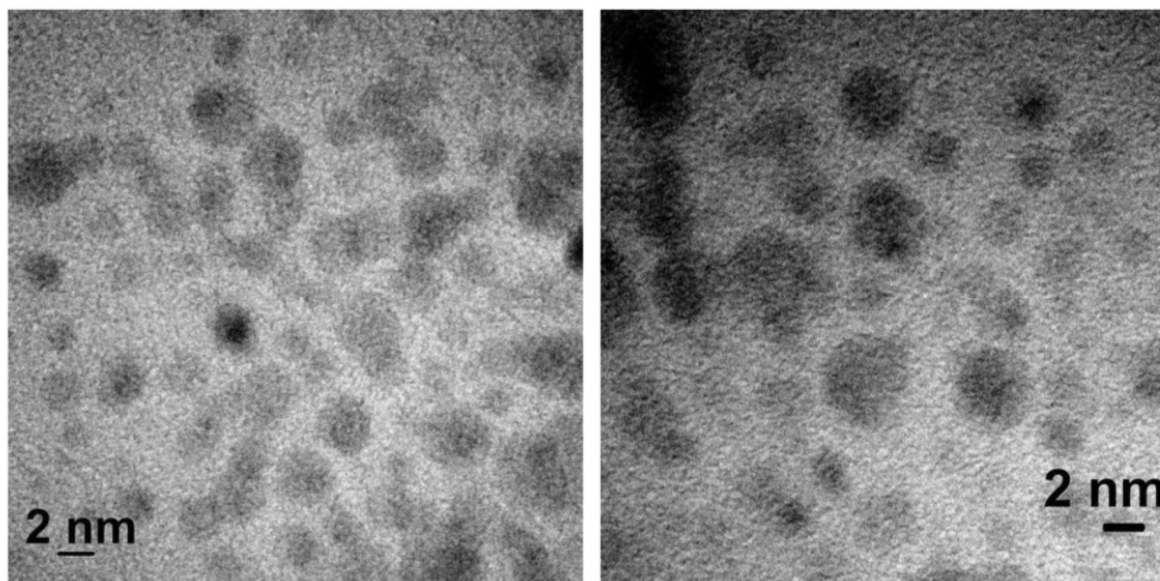


Рис. 5.11. ПЕМ-зображення наноструктур $C_{60}@{H_2O}_n$.

Також, звісно, під час конденсації можуть утворюватися кластери C_{60} (Рис. 5.11), з молекул, які в «гарячому» стані¹⁵ не проконтактували з водою, також велика кількість молекул води конденсується не контактуючі з фулеренами.

На (Рис. 5.11) просвічуючою електронною мікроскопією показано характерні зображення твердої фази водно-колоїдної субстанції після сушіння. Як видно з (Рис. 5.11), наноструктури $C_{60}@{H_2O}_n$ – це сфероїди розміром 2–5 нм. Утворення таких кластерів може бути наслідком коагуляції колоїдного розчину $C_{60}@{H_2O}_n$ під час висихання. Але також присутні окремі «сфери», що мають розміри близько 1 нм, тобто відповідають ван дер Ваальсовому діаметру молекули C_{60} .

¹⁵ Мається на увазі кількість енергії, достатньої для хімічної активації площини графіту, для C_{60} цей бар'єр дещо нижчий, виходячи з різниці температур початку окислення на повітрі – 400 °С для графіту та 250 °С для C_{60} (п.п. 5.2).

5.5.2 Лазерна десорбційна/іонізаційна мас-спектрометрія (Laser desorption/ionization (LDI) mass spectrometry)

Результати десорбційно/іонізаційної мас-спектрометрії представлені на Рис.5.12. Мас-спектрометрію з лазерною десорбцією/іонізацією було застосовано до ряду зразків фулеренів $C_{60}@{H_2O}_n$: вихідного водного колоїдного розчину фулерена (FWCS), а також зразків, отриманих шляхом висушування FWCS на скляній підкладці з наступним їх повторним суспендуванням у воді або толуолі. Для початкового аналізу розчину відбирали пробу або з нижньої частини об'єму пробірки, де очікувалася більш висока концентрація гідратованих фулеренів (осаду), або з супернатанту - поверхневих шарів рідини. Ці дві фракції також висушували на скляній підкладці для подальшого повторного розчинення/ре-суспендування.

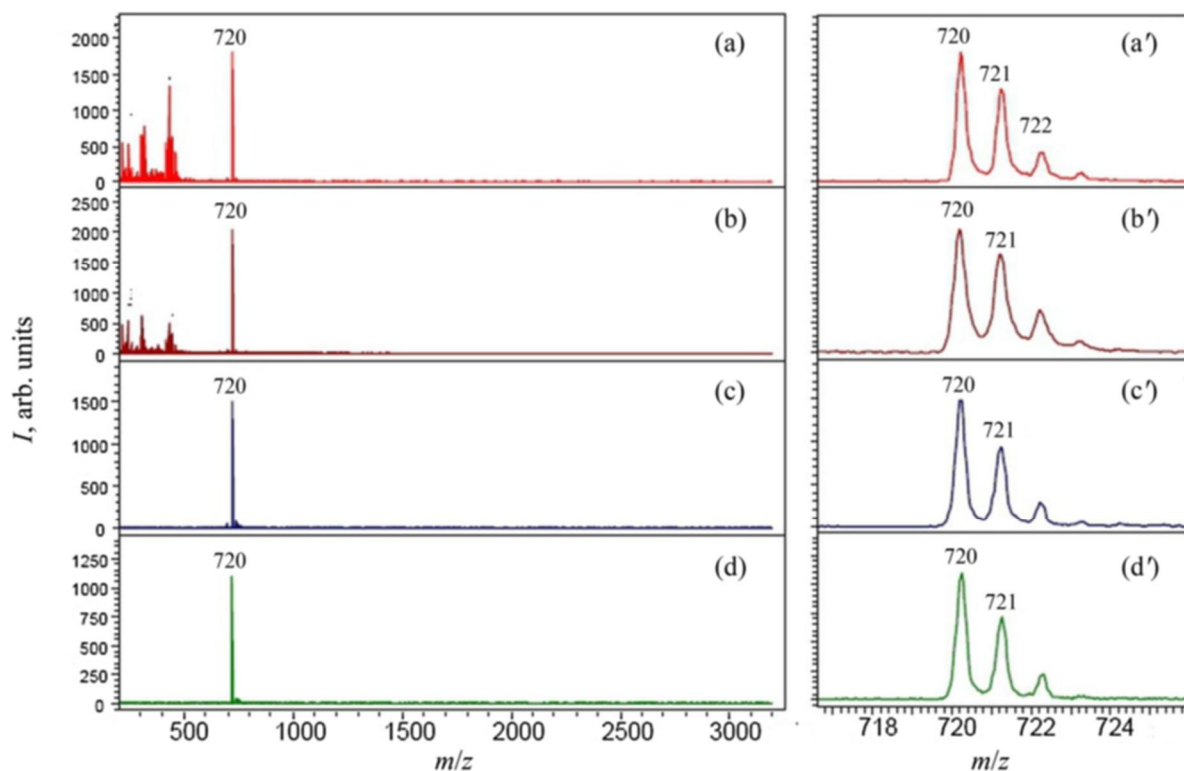


Рис. 5.12. Сектори (а)–(d) містять оглядові мас-спектри, де всі піки «стиснуті» і не можуть бути розпізнані візуально, тоді як (а') і (d') показують збільшений діапазон спектра, який містить значущий сигнал фулерену з високою роздільною здатністю.

Краплі рідких зразків висушували на стандартному металевому тримачі зразку за кімнатних умов. На тримачі зразка утворилися видимі білуваті плівки. Для отриманих таким чином твердих зразків були отримані мас-спектри LDI в модах позитивних і негативних іонів.

Група піків, пов'язаних з молекулярним іоном фулерену з правильним ізотопним розподілом, включаючи перший і найінтенсивніший моноізотопний пік при m/z 720, була зареєстрована в мас-спектрах LDI всіх перерахованих вище зразків (Рисунок 5.12). Структура електронної оболонки фулерену дозволяє як вилучення електрона, так і захоплення електрона, що призводить до утворення молекулярного катіон-радикалу C_{60}^+ та радикал-аніону C_{60}^- відповідно. Отриманий результат є однозначним підтвердженням наявності фулеренів у водному середовищі зразків, отриманих методом VS-CD.

Конгруентність експериментально зареєстрованого розподілу інтенсивностей у групах піків молекулярних іонів фулерену та розрахункового ізотопного розподілу C_{60} проілюстровано на Рис. 5.13.

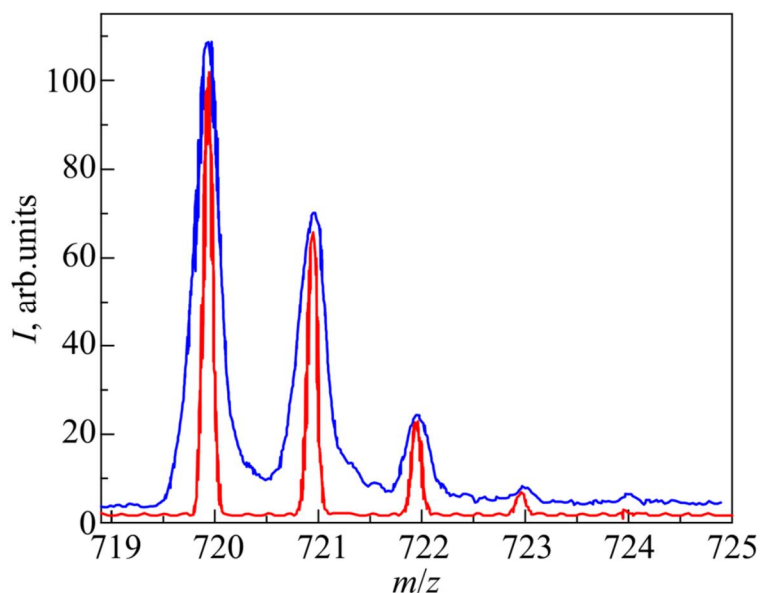


Рис. 5.13. Конгруентність експериментально зареєстрованого розподілу інтенсивностей у групі піків молекулярного іона фулерену [взято з рисунка О (с`) синя лінія] та розрахованого ізотопного розподілу C_{60} (червона лінія).

Завдяки високій чутливості методу мас-спектрометрії LDI в мас-спектрах позитивних іонів реєструються сліди органіки (яка могла забруднювати зразок на різних етапах його підготовки) в області низьких значень m/z (Рис. 5.12 (a) і (b)). Відсутність негативних іонів цих домішок вказує на їх неспорідненість фулеренам (Рис. 5.12 (c) і (d)). Перевірка спектрів при великому збільшенні шкали інтенсивності показала наявність двох груп піків з інтенсивністю менше одного відсотка від C_{60} : іони при m/z 696 відповідають відомому з літератури продукту мас-спектрометричної фрагментації C_{60} , отриманому шляхом відщеплення двох атомів вуглецю [95].

Завдяки високій чутливості методу мас-спектрометрії LDI в мас-спектрах позитивних іонів реєструються сліди органіки (яка могла забруднювати зразок на різних етапах його підготовки) в області низьких значень m/z (Рис. 5.12 (a) і (b)). Відсутність негативних іонів цих домішок вказує на їх неспорідненість фулеренам (Рис. 5.12 (c) і (d)). Перевірка спектрів при великому збільшенні шкали інтенсивності показала наявність двох груп піків з інтенсивністю менше одного відсотка від C_{60} : іони при m/z 696 відповідають відомому з літератури продукту мас-спектрометричної фрагментації C_{60} , отриманому шляхом відщеплення двох атомів вуглецю [95].

Дуже важливим фактом є реєстрації сигналів фулеренів для зразків, приготовлених повторним розчиненням попередньо висушених на склі вихідних колоїдних розчинів. Молекулярні іони фулерену спостерігалися в мас-спектрах LDI висушених фракцій осаду та супернатанту, повторно розчинених у воді або толуолі (Рис. 5.14). Кількість молекулярних іонів C_{60} , екстрагованих як водою, так і толуолом, була майже однаковою. Факт розчинення у воді твердої речовини, отриманої висушуванням суспензії $C_{60}@ \{H_2O\}_n$, вказує на відсутність утворення кристалічної форми чистого C_{60} , нерозчинного у воді. У зв'язку з цим постає питання про склад і структуру своєрідної форми фулеренів, присутніх у твердій фазі сухих зразків, що вимагає подальших досліджень, що виходять за рамки цієї роботи.

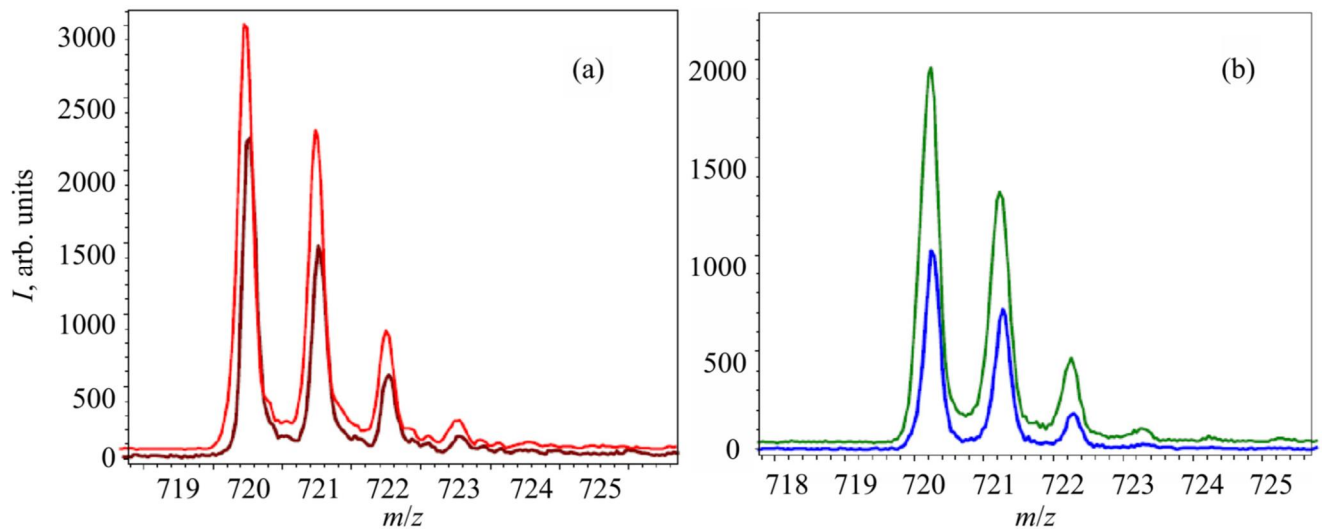


Рис. 5.14. Мас-спектри LDI висушеної супернатантної фракції вихідної FWCS, розчиненої або водою (коричневі та сині лінії), або толуолом (червоні та зелені лінії): позитивні (a) та негативні (b) іонні режими.

Виходячи з дуже високої енергії лазера у 6,4 мкДж неможливо сподіватись, що окремі ОН групи можуть залишитись на молекулах C_{60} для характеристики їх взаємодії з водою, однак з даних ультрафіолетової спектрофотометрії (Рисунок 5.10, крива 3) можна припустити, що при певних умовах, як наприклад висока температура підкладки, даним методом можливо утворення фулеренолу, тобто хімічної модифікації C_{60} групами ОН. Стосовно можливості окислення, наявність пошкоджених (фрагментація, m/z 696) молекул C_{60} практично відсутня, отже можна констатувати, що в розчині були присутні переважно хімічно чисті молекули C_{60} , можлива незначна домішка слабо окисленого C_{60} .

Оскільки бар'єр десорбції поодиноких атомів кисню з шару графену (без урахування теплових коливань шару графену) становить 2.35 eV [62], можна припустити, що поодинокі атоми кисню можуть десорбуватись з молекули фулерену в процесі іонізації лазером (маспектрометрія) без руйнування молекули C_{60} . Адже, як було показано в розділі 1.4 енергія десорбції збільшується із збільшенням атомарного відношення С/сорбат.

5.5.3 ІЧ спектроскопія поглинання

При виконанні досліджень ми також отримали ІЧ-спектри для вихідного порошку фулерену C_{60} та висушених розчинів комплексів $C_{60}@H_2O_n$ (Рис. 5.15).

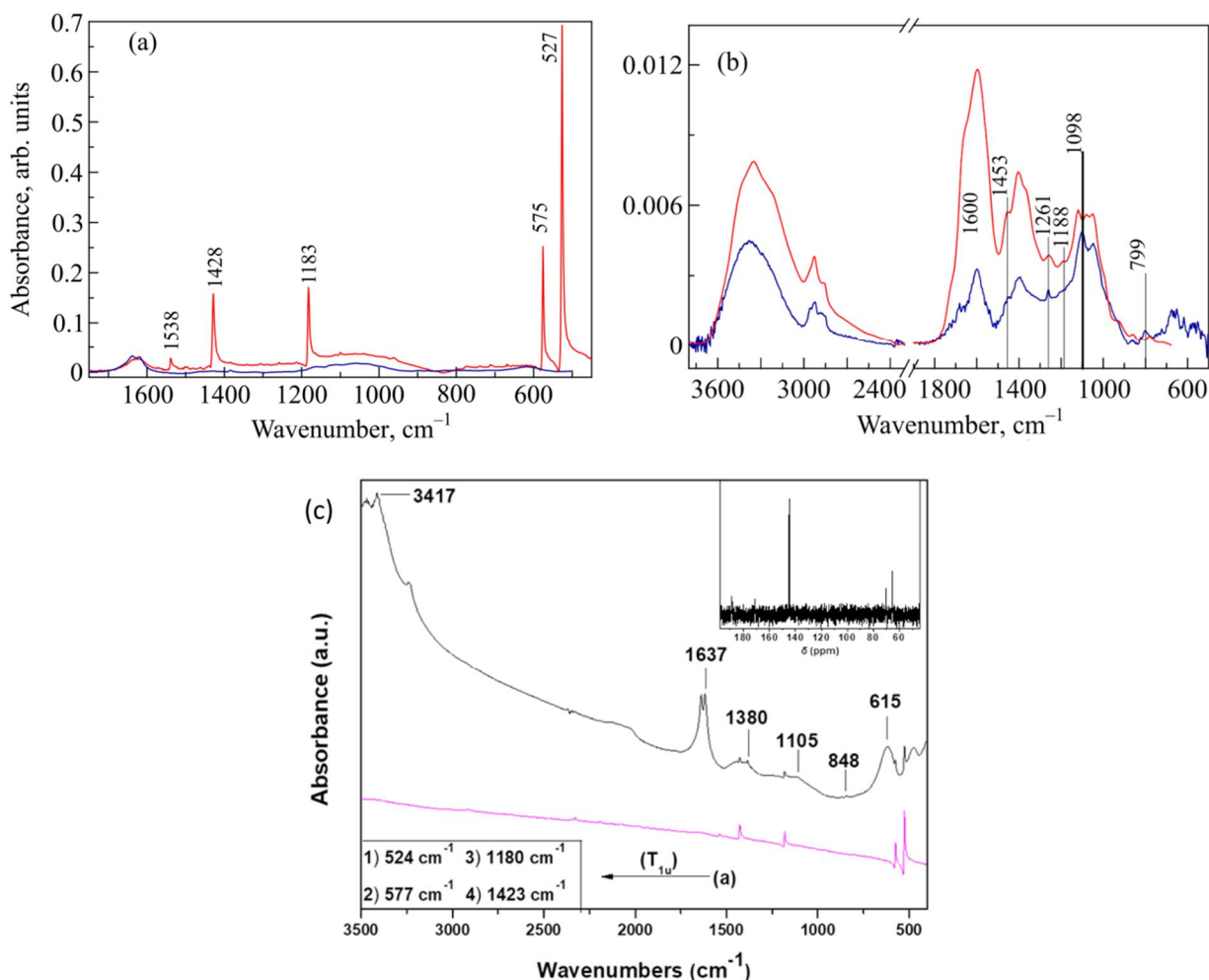


Рис. 5.15. ІЧ-спектри поглинання: (а) - початковий порошок [C_{60} у гранулах KBr (червоний) і гранули чистого KBr (синій)]; (б) - осадки комплексів $C_{60}@H_2O_n$ (червона та синя криві - різні ІЧ-спектрометри); (с) – літературні дані ІЧ спектроскопії поглинання для фулерену, чорна лінія [96].

Для реєстрації спектрів використовувалася наступна методика: краплю FWCS висушували на прозорій в середній ІЧ-області підкладці CaF_2 . Процес

сушіння відбувався при кімнатній температурі та атмосферному тиску в кюветній камері приладу, що продувається газоподібним азотом.

Порівнюючи наші результати (Рис. 5.15 b) з літературними даними (Рис. 5.15 c) можна помітити відносну відповідність піків. Піки 615 та 848 автори [96] відносять до гідроксильних груп (наш ~ 660). Пік 1105 відносять до розтягуючих коливань ефіру C-O-C (наші ~1040 -1098). Пік 1380 та 1442 відносять до розтягуючих коливань C-OH груп (наші 1300-1453). Пік 1637 приписують наявності води (наш 1600). Наступні наші піки (Рис. 5.5.3.1 b) 2850 – 2945 приписуються CH_2 , CH_3 сполукам, пік 3422 – OH групі.

В роботі [96] автори ставили мету отримати окислений фулерен C_{60} методом Штауденмаєра, що використовують для окислення графіту (на кшталт метода Хаммерса-Оффмана). Схожість ІЧ спектрів дає можливість припустити, що в процесі вакуумно-криогенної сублімації парів C_{60} та води певна кількість фулерену могла бути окислена, що могло дати змогу цим молекулами стати більш гідрофільними. Але піки зміщені, та їх характер відрізняється, що можна пояснити перекриттям чистих фулеренових піків новою водною фазою [3], а також можливою конденсацією атмосферної водяної пари на поверхні зразка з повітря в процесі підготовки зразків.

Методом, використаним в даній дисертаційній роботі (VS-CD), було отримано рідкий стабільний водний розчин фулерену C_{60} . Основною причиною високого ступеню розчинності молекул C_{60} у воді стала деяка комплексна фаза, отримана перш за все, у твердому стані.

За своєю поведінкою в рідкому стані, тобто за результатами досліджень, ця фаза схожа на клатратно-кластерну структуру, що була отримана раніше за рахунок розчинення C_{60} у тетрагідрофурані [84]. Про це свідчить наявність кластерів на знімках ПЕМ а також гарна повторна розчинність осаду після сушки¹⁶ [3]. Також смуга (UV-Vis) між 400-500 нм раніше була приписана донорно-акцепторній взаємодії молекул C_{60} з молекулами органічного

¹⁶ Сушка відбувалась у вакуумі при температурі 170 °C

розчинника [97]. Однак в нашому випадку розчинник не використовувався. Але з робіт [98] та [97] відомо, що кластери-клатрати властиві не тільки системам органічний розчинник – C_{60} а й системі вода - гідратований фулерен C_{60} (HyFn).

У випадку, якщо органічний розчинник (донорно-акцепторна взаємодія) заміщується оболонкою води (22-24 молекули H_2O на молекулу C_{60}) навколо C_{60} , такий гідрований фулерен утворює стабільну дисперсію у воді а утворення кластерів залежить не від попередньої наявності органічного розчинника, а від концентрації HyFn у воді [97].

Таким чином, враховуючи гарну повторну розчинність отриманого методом (VS-CD) даної дисертаційної роботи компаунду, та спираючись літературні дані, можна констатувати, що основною фазою цього компаунду у рідкому стані є саме гідратований фулерен C_{60} , котрий безумовно потребує подальших ретельних досліджень, адже вони відкриють нові знання хімії фулеренів та можливі напрями їх застосування, особливо в біології.

Висновки до Розділу 5

Розроблено новий підхід до створення водних розчинів фулерену C_{60} , який полягає у спільній конденсації пари фулерену і води на охолоджену до 90 К поверхню з наступним плавленням твердої фази і утворенням колоїдного розчину $C_{60}@{H_2O}_n$. Комбінованим застосуванням методів трансмісійної електронної мікроскопії, ІЧ-видимої спектроскопії поглинання, мас-спектрометрії показано, що створений означеним методом розчин $C_{60}@{H_2O}_n$ містить переважно немодифіковані молекули C_{60} , а також невеликі кластери фулерену. На підставі проведених досліджень зроблено припущення, що молекули і кластери фулерену відокремлені один від одного молекулами води, які утримуються навколо фулеренових молекул за рахунок донорно-акцепторної взаємодії. Означений метод отримання стійкого чистого водного розчину C_{60} є перспективним для використання у біофізичних за стосунках.

ВИСНОВКИ

В даній дисертаційній роботі представлено результати розробки оригінальних підходів до створення нових вуглецевих наноструктур і композитів, а також експериментальних досліджень їх фізичних властивостей. Основні результати та висновки роботи полягають у наступному:

1. Обробка високочастотним імпульсним розрядом в атмосфері водню істотно (в 1,5 рази) збільшила сорбційну ємність термічно відновленого оксиду графену по відношенню до фізично сорбованого водню. Можна припустити, що таке збільшення викликано зміною відстані між сусідніми вуглецевими поверхнями у плоских пакетах графену, та деструкцією шарів та країв графену, а також виникненням дефектів (вакансії, Стоун-Уельс). Збільшення відстані між вуглецевими площинами, вірогідно, викликане хімічною взаємодією поверхонь графену з іонізованим воднем. Обробка імпульсним розрядом в атмосфері водню призвела до хемосорбції 1,3 мас.% водню та збільшила енергію активації дифузії водню в обробленому зразку в 3 рази порівняно з вихідним зразком оксиду графену.
2. Введення у композит поліефірна смола-скловолокно до 1 мас.% обробленого розрядом ГО збільшило мікротвердість зразка до 100%, ударну в'язкість до 43%, статичний вигин до 54% відносно контрольного зразка, а також зменшило усадку при полімеризації на 15%. В клейовому композиті епоксидна смола-оксид графена було підвищено міцність на зсув в 3,6 разів.
3. Вперше отримано тверду фазу $C_{60}@ \{H_2O\}$ шляхом конденсації суміші пару води та фулерену C_{60} на охолоджену підкладку. Суміш $C_{60}@ \{H_2O\}$ при нагріванні до кімнатної температури та розплавленні утворює стабільний розчин без застосування будь-якої обробки, наприклад струшування або обробки ультразвуком.
4. Методом трансмісійної електронної мікроскопії показано, що отриманий шляхом спільної конденсації водяної пари та фулерену матеріал містить

переважно поодинокі молекули та невеликі кластери C_{60} розміром приблизно 2-5 нм. Мас-спектрометрія з лазерною десорбцією/іонізацією продемонструвала наявність в такому матеріалі чистого фулерену C_{60} і відсутність будь-яких продуктів його дисоціації.

Подяки

Хочу висловити подяку своєму науковому керівнику Долбину О.В. (д.ф-м.н, професору) за терпіння та підтримку протягом всього навчання в аспірантурі.

Також вдячний к.ф-м.н. Віннікову Миколі Анатолійовичу за плідну співпрацю, надання необхідних навичок, порад, підтримку в нових починаннях.

Висловлюю подяку Гальцову М.М., Зінов'єву П.В. та Сагану В.В. за бажання та готовність вести необхідні діалектичні наукові дискусії з метою покращення наших результатів та знань.

Дякую всім співробітникам відділу теплових властивостей і структури твердих тіл та наносистем ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна за готовність завжди йти назустріч в нових наукових задумах та готовність обговорювати нові ідеї та за співпрацю.

Також хочу подякувати вченому секретарю Калиненко О.М. та Буравцевій Л.М. за суттєву допомогу в підготовці дисертаційної роботи та підготовку документів для захисту.

Дякую родині за утворення умов необхідних для якомога найкращого виконання дисертаційної роботи, за безцінну підтримку і турботу.

Список використаних джерел інформації

1. A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, R.M. Basnukaeva, M.V. Khlistyuck, S.V. Cherednychenko, The impact of treating graphene oxide with a pulsed high-frequency discharge on the low-temperature sorption of hydrogen, *Low Temperature Physics*, 46, 293 (2020). <https://doi.org/10.1063/10.0000701> (Q3).
2. N. A. Vinnikov, S. V. Cherednychenko, A. V. Dolbin, V. B. Eselson, V. G. Gavrillo, R. M. Basnukaeva, and A. M. Plokhotnichenko, The new approach for obtaining aqueous solutions of fullerene $C_{60} @ \{H_2O\}_n$ by the cryogenic sublimation method, *Fizika Nizkikh Temperatur*, 48, 378 (2022) <https://doi.org/10.1063/10.0009739> (Q4).
3. Cherednichenko, S. V. Andrievsky, G. V. Vinnikov, N. A. Dolbin, A. V. Kosevich, M. V. Shelkovsky, V. S, et al., Raman, UV-Vis, MS, and IR characterization of molecular-colloidal solution of hydrated fullerenes C_{60} obtained using vacuum-sublimation cryogenic deposition method. Is the C_{60} molecule truly highly hydrophobic?, *Fizyka Nyzkykh Temperatur* 50, 267 (2024) <https://doi.org/10.1063/10.0024965> (Q4).
4. R.M. Basnukaeva, A.V. Dolbin, V.B. Eselson, V.G. Gavrillo, N.A. Vinnikov, M.V. Khlistuck, S. Cherednychenko, "Effect of cold plasma treatment on low-temperature sorption by thermally reduced graphene oxide" in Book of Abstract « International Conference for Professionals and Young Scientists», Ukraine, Kharkiv, June 8-14, 2020.
5. S.V. Cherednychenko, A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, R.M. Basnukaeva, "Graphene-based nanocomposite adhesive compounds" in Book of Abstract «CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS», Ukraine, Kharkiv, June 6-12, 2021.
6. R.M. Basnukaeva, A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, A.M. Plohotnichenko, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, S.V. Sherednychenko, "Electrophysical properties of

- aqueous colloidal solutions of aqueous colloidal solutions of C_{60} ” in Book of Abstract INTERNATIONAL ADVANCED RESEARCH WORKSHOP “THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLID STATES AT LOW TEMPERATURE” Ukraine, Kharkov, 8 June 2021.
7. S.V.Cherednychenko, A.V. Dolbin, N.A. Vinnikov, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, “Preparation of colloidal aqueous solution of C_{60} fullerene by the sublimation method and its optical/electrophysical properties” in Book of Abstract «7th International Conference NANOBIOPHYSICS» Ukraine, Kharkov, october 4-8, 2021.
 8. S.V. Cherednychenko, A.V. Dolbin, G.I. Dovbeshko, N.A. Vinnikov, V.B. Esel'son, V.G. Gavrillo, R.M. Basnukaeva, “Optical properties of aqueous colloidal solution of fullerenes C_{60} ” in Book of Abstract «III International Conference CONDENSED MATTER & LOW TEMPERATURE PHYSICS» 2023, Ukraine, Kharkov, June 5-11, 2023.
 9. Serhii Cherednychenko, Nikolay Vinnikov, Vitalii Boiko, Galyna Dovbeshko, Alexander Dolbin, “SPECTROSCOPIC AND ELECTROPHYSICAL STUDIES OF A SOLUTION OF FULLERENE C_{60} MOLECULES IN WATER” in Book of Abstract «Conference on NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» October 3-6 2023, Kyiv, Ukraine.
 10. E. Yasuda · Michio Inagaki · K. Kaneko · M. Endo · A. Oya · Y. Tanabe, Carbon Alloys: Novel Concepts to Develop Carbon Science and Technology, Elsevier (2003).
 11. Rainer Haerle, Elisa Riedo, Alfredo Pasquarello, and Alfonso Baldereschi, sp^2/sp^3 hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation, Phys. Rev. **65**, 4 (2002).
 12. J Verbeeck, S Hens, P Potapov, and D Schryvers, Electron Energy Loss Spectrometry, Encyclopedia of Analytical Science, second ed. (2005).
 13. Leo A. Paquette, Jeffrey C. Weber, Tomoshige Kobayashi, and Yuji Miyahara, Dodecahedrane. Improved Synthetic Access to, and

- Monofunctionalization of, the Spherical Hydrocarbon. Spectral Properties of the Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 8591 (1988).
14. A. C. Ferrari, A. Libassi,² B. K. Tanner,² V. Stolojan,³ J. Yuan,^{1,3} L. M. Brown,³ S. E. Rodil,¹ B. Kleinsorge,¹ and J. Robertson¹, Density, sp³ fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B* **62**, 11 089 (2000).
 15. Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth & S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* **446** (2007).
 16. Rajendra Singh, Daniel Scheinecker, Ursula Ludacka and Jani Kotakoski, Corrugations in Free-Standing Graphene, *Nanomaterials* **12**, 3562 (2022).
 17. Lorin X. Benedict, Nasreen G. Chopra, Marvin L. Cohen, A. Zettl, Steven G. Louie, Vincent H. Crespi, Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite, *Chemical Physics Letters* **286**, 490 (1998).
 18. Л.Н. Сидоров. М.А. Юровская и др. Фуллерены: учебное пособие, М.:-Издательство «Экзамен» (2005).
 19. K. N. Houk, Nelson G. Rondan, Frank K. Brown, *Israel Journal of Chemistry*, Electronic Structures and Reactivities of Pyramidal Alkenes and Carbonyls **23**, 3 (1983).
 20. R. C. Haddon, Electronic Structure, Conductivity, and Superconductivity of Alkali Metal Doped C₆₀, *Acc. Chem. Res.* **25**,127 (1992).
 21. R.C. Haddon, Chemistry of the Fullerenes: The Manifestation of Strain in a Class of Continuous Aromatic Molecules, *Science* **261**, (1993).
 22. Xinlei Hua, Tahir Cagin, Jianwei Che and William A Goddard III, QM(DFT) and MD studies on formation mechanisms of C₆₀ fullerenes, *Nanotechnology* **11**, 85 (2000).
 23. T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, and G. E. Hite, Elemental Carbon Cages, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1113 (1988).
 24. V.B. Syncom, New Ultra pure C 60, Proc. of the 4th General Symp. on Fullerene Science and Technology - Tokyo (1993).

25. Faisal Mehmood, Ruth Pachter, Weijie Lu, and John J Boeckl, Adsorption and Diffusion of Oxygen on Single-Layer Graphene with Topological Defects, *J. Phys. Chem. C* **117**, (2013).
26. Pellicciari, M., Tarantino, A.M. A Continuum, Model for Circular Graphene Membranes Under Uniform Lateral Pressure, *J Elast* **151**, 273 (2022).
27. S. Iijima, T. Ichihashi, & Y. Ando, Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth, *Nature* **356**, 776 (1992)
28. Michael Gatchell, Henning Zettergren and Klavs Hansen, The largest fullerene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 16790 (2023).
29. Banafsheh Sajadi, Simon van Hemert, Behrouz Arash, Pierpaolo Belardinelli, Peter G. Steeneken, Farbod Alijani, Size- and temperature-dependent bending rigidity of graphene using modal analysis, *Carbon* **139**, 334 (2018).
30. Péter Kun, Gergő Kukucska, Gergely Dobrik, János Koltai, Jenő Kürti, László Péter Biró, Levente Tapasztó and Péter Nemes-Incze, Large intravalley scattering due to pseudo-magnetic fields in crumpled graphene, *npj 2D Mater* **11** (2019).
31. Eun-Ah Kim and A. H. Castro Neto, Graphene as an electronic membrane, *EPL* **84**, 57007 (2008).
32. V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study, *Computational Materials Science* **143**, 418, (2018).
33. Despiau-Pujo, E., Davydova, A., Cunge, G. *et al.* Hydrogen Plasmas Processing of Graphene Surfaces, *Plasma Chem Plasma Process* **36**, 213 (2016).
34. Jorge O. Sofo, Ajay S. Chaudhari, and Greg D. Barber, Graphane: A two-dimensional hydrocarbon, *Phys. Rev. B* **75**, 153401, (2007).
35. Dumi, A., Upadhyay, S., Bernasconi, L., Shin, H., Benali, A., & Jordan, K. D., The binding of atomic hydrogen on graphene from density functional theory and diffusion Monte Carlo calculations, *J. Chem. Phys.* **156**, 144702 (2022).

36. E. Despiaud-Pujo, A. Davydova, G. Cunge, L. Delfour, L. Magaud, D. B. Graves, Elementary processes of H₂ plasma-graphene interaction: A combined molecular dynamics and density functional theory study, *J. Appl. Phys.* **113**, 114302 (2013).
37. D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane, *Science* **323**, (2009).
38. Michael J. McAllister, Je-Luen Li, Douglas H. Adamson, Hannes C. Schniepp, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem. Mater.* **19**, 4396 (2007).
39. Fei Mao, Chao Zhang et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 085402 (2014).
40. E. Valencia Gómez, N. A. Ramírez Guarnizo, J. Dario Perea, A. Sánchez López, and J. J. Prías-Barragán, *ACS Omega* **7**, 3872 (2022).
41. Hossain, M., Johns, J., Bevan, K. *et al.*, Chemically homogeneous and thermally reversible oxidation of epitaxial graphene, *Nature Chem* **4**, 305, (2012).
42. A. Ugartemendia, I. Casademont-Reig, L. Zhao, Z. Zhang, G. Frenking, J. M. Ugalde, Deciphering the chemical bonding of the trivalent oxygen atom in oxygen doped graphene, *Chem. Sci.* **15**, 6151 (2024).
43. D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson, Chemical functionalization of graphene with defects, *Nano Lett.* **8**, 4373 (2008).
44. F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan et al., Production and processing of graphene and 2d crystals, *Materials Today* **15**, (2012).
45. T. Moldt, A. Eckmann, P. Klar, Sergey V. Morozov et al., *ACS Nano* **5**, 7700, (2011).
46. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004).
47. S. Dhar, A. Roy Barman, G. X. Ni, X. Wang, X. F. Xu, et al., A new route to graphene layers by selective laser ablation, *AIP Advances* **1**, 022109 (2011).

48. W. A. de Heer, C. Berger, M. Ruan, and E. Conrad, Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide **108**, 16900 (2011).
49. J. C. Shelton, H. R. Patil and J. M. Blakely, Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: a surface phase transition, *Surface Science* **43**, 433, (1974).
50. Masa Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, Atomic Structure of Graphene on SiO₂, *Nano Lett.* **7**, 1643 (2007).
51. Е.М. Байтингер, Электронная структура конденсированного углерода, Издательство Уральского Университета (1988).
52. Khaled Parvez, Zhong-Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6083 (2014).
53. C. Justin Raj, R. Manikandan, P. Thondaiman et al., Sonoelectrochemical exfoliation of graphene in various electrolytic environments and their structural and electrochemical properties, *Carbon* **184**, 266 (2021).
54. A. M. Dimiev, Siegfried Eigler, *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*, first ed., John Wiley & Sons, Ltd (2017).
55. W. S. Hummers Jr., R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
56. N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations, *Chem. Mater.* **11**, 771 (1999).
57. A. Chuvilin¹, J. C. Meyer, G. Algara-Siller and U. Kaiser, From graphene constrictions to single carbon chains, *New Journal of Physics* **11**, 083019 (2009).
58. V. I. Vedeneev, L. V. Gurvich, and V. N. Kondratyev, *Chemical Bond Breaking, Energy. Potentials of Ionization and Affinity to Electron*, USSR Academy of Sciences Publishing House (1962).
59. A. Kaptsov, *Phenomena in Gases and Vacuum*, State Publishing House for Technical and Theoretical Literature, Moscow (1950).

60. D. Luo, X. Zhang, The effect of oxygen-containing functional groups on the H₂ adsorption of graphene-based nanomaterials: experiment and theory, *International Journal of Hydrogen Energy* **43**, 5668 (2018).
61. A. V. Dolbin, M. V. Khlistyuck, V. B. Esel'son et al., The effect of the thermal reduction temperature on the structure and sorption capacity of reduced graphene oxide materials, *Applied Surface Science* **361**, 213 (2016).
62. Yafei Dai, Shuang Ni, Zhenyu Li and Jinlong Yang, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 405301 (2013).
63. A. V. Dolbin; N. A. Vinnikov; V. B. Esel'son; V. G. Gavrilko, et al., The effect of graphene oxide reduction temperature on the kinetics of low-temperature sorption of hydrogen, *Low Temp. Phys.* **45**, 422 (2019)
64. Jain, V., Kandasubramanian, B. Functionalized graphene materials for hydrogen storage. *J Mater Sci* **55**, 1865 (2020).
65. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii et al. Radial thermal expansion of pure and Xe-saturated bundles of single-walled carbon nanotubes at low temperatures, *Low Temp. Phys.* **35**, 484 (2009).
66. A. V. Dolbin, M. V. Khlistyuck, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, Quantum effects in the sorption of hydrogen by mesoporous materials, *Low Temp. Phys.* **42**, 1139 (2016).
67. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, N. A. Vinnikov, S. N. Popov, Diffusion of H₂ and Ne impurities in fullerite C₆₀. Quantum effects, *Low Temp. Phys.* **38**, 962 (2012).
68. B. A. Danilchenko, I. I. Yaskovets, I. Y. Uvarova, A. V. Dolbin et al. Tunneling effects in the kinetics of helium and hydrogen isotopes desorption from single-walled carbon nanotube bundles, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173109 (2014).
69. A. V. Dolbin; V. B. Esel'son; V. G. Gavrilko; V. G. Manzhelii, Kinetics of ³He, ⁴He, H₂, D₂, Ne, and N₂ sorption by bundles of single-walled carbon nanotubes. Quantum effects, *Low Temp. Phys.* **40**, 246 (2014).

70. A. V. Dolbin, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, V. G. Manzhelii, et al., Sorption of 4He, H₂, Ne, N₂, CH₄, and Kr impurities in graphene oxide at low temperatures. *Quantum effects, Low Temp. Phys.* **39**, 1090, (2013).
71. N. Floquet, J. P. Coulomb, P. Llewellyn, Gilles Andre & Remi Kahn, Growth Mode of Hydrogen in Mesoporous MCM-41. *Adsorption and Neutron Scattering Coupled Studies*, *Adsorption* **11**, 679 (2005).
72. A.M. Aleksandrovskii, M.A. Vinnikov, V.G. Gavrilko, O.V. Dolbin, V.B. Esel'son, V.P. Maletskii, Low-temperature gas analyzer for small amounts of gases sorbed by nanostructured and disperse materials, *Ukr. J. Phys.* **51**, 1150 (2006).
73. I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, P. L. McEuen, Mechanical properties of suspended graphene sheets, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 2558 (2007).
74. Y. T. Park, Y. Qian, C. Chan et al. Epoxy Toughening with Low Graphene Loading, *Advanced Functionall Materials* **25**, 575 (2015).
75. Huang Wu, Lawrence T. Drzal, Graphene Nanoplatelet-Polyetherimide Composites: Revealed Morphology and Relation to Properties, *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, 4089 (2013).
76. S. Liu, V. S. Chevali, Z. Xu, D. Hui, H. Wang, A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials, *Composites Part B: Engineering* **136**, 197 (2018).
77. Л.П. Підгорна, Г.М. Черкашина, В.В. Лебедев, Теорія та методи дослідження і випробування пластмасс, клеїв та герметиків, Підручник НТУ «ХПІ», Харків (2012).
78. D. E. Hurova; S. V. Cherednichenko; N. A. Aksenova; N. A. Vinnikov; A. V. Dolbin; N. N. Galtsov, Structural studies of epoxy resin with impurities of carbon nanostructures, *Low Temp. Phys.* **50**, 167 (2024).
79. Roberto Rivelino, Thaciana Malaspina, and Eudes E. Fileti, Structure, stability, depolarized light scattering, and vibrational spectra of fullerenols

- from all-electron density-functional-theory calculations, *Phys. Rev. A* **79**, 013201 (2009).
80. L. R. Matija, I. Mladen Stankovic, M. Puric, The Second Derivative of Fullerene C₆₀ (SD-C₆₀) and Biomolecular Machinery of Hydrogen Bonds: Water-Based Nanomedicine, *Micromachines*, **14**, 2152 (2023).
81. L. Y. Chiang, J. B. Bhonsle, and L. Wang, Efficient One-Flask Synthesis of Water-Soluble [60]Fullerenols, *Tetrahedron* **52**, 4963 (1996).
82. S. Afreen, K. Kokubo, K. Muthoosamy and S. Manickam, Hydration or hydroxylation: direct synthesis of fulleranol from pristine fullerene [C₆₀] via acoustic cavitation in the presence of hydrogen peroxide, *RSC Adv.* **7**, 31930 (2017).
83. G. V. Andrievsky, M. V. Kosevich, O. M. Vovk, V. S. Shelkovsky and L. A. Vashchenko, On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **12**, 1281 (1995).
84. Shigeru Deguchi, Rossitza G. Alargova, Kaoru Tsujii, Stable Dispersions of Fullerenes, C₆₀ and C₇₀, in Water. Preparation and Characterization, *Langmuir* **17**, 6013 (2001).
85. Н.О. Мчедлов-Петросян, Растворы фуллерена C₆₀: коллоидный аспект, *Хімія, фізика та технологія поверхні*, **1**, 19 (2010).
86. Q. L. Zhang, S. C. O'Brien: J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, and R. E. Smalley, Reactivity of Large Carbon Clusters: Spheroidal Carbon Shells and Their Possible Relevance to the Formation and Morphology of Soot, *The Journal of Physical Chemistry* **90**, 525 (1986).
87. A. Datta, R.I. Kelkar, P. Borojerdian, An FT-IR and TGA study of the thermal oxidation of C₆₀, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 1517 (1994).
88. T. Braun, Capturer-Captive Chemistry a New Typology for Molecular Containers Including Fullerenes, *Fullerene Science and Technology* **5**, 479 (1997).
89. А. И. Волков, И.М. Жарский, Большой химический справочник, «Современная Школа», Минск (2005).

90. V. Yu. Markov, O. V. Boltalina, and L. N. Sidorov, *J. Phys. Chem.* **75**, 5 (2001).
91. G.V. Andrievsky, V.K. Klochkov, A.B. Bordyuh, G.I. Dovbeshko, Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C₆₀ fullerene with help of FTIR reflectance and UV–Vis spectroscopy, *Chemical Physics Letters* Volume **364**, 8 (2002).
92. Tzu-Chiao Chao, Guixue Song, Nicole Hansmeier, Characterization and Liquid Chromatography-MS/MS Based Quantification of Hydroxylated Fullerenes, *Anal. Chem.* **83**, 1777 (2011).
93. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule, *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
94. E. Ravelo-Nieto, A. Duarte-Ruiz, L.N. Reyes, J.C. Cruz, Synthesis and Characterization of a Fullerenol Derivative for Potential Biological Applications. *Mater. Proc.* **4** (2021).
95. V. O. Pokrovskiy, A. G. Grebenyuk, E. M. Demianenko, V. S. Kuts, O. B. Karpenko, S. V. Snegir, N. T. Kartel, Laser Desorption/Ionization of Fullerenes: Experimental and Theoretical Study, *Chemistry, Physics and Technology of Surface* **4**, 78 (2013).
96. Zygouri, P., Spyrou, K., Mitsari, E. et al. A facile approach to hydrophilic oxidized fullerenes and their derivatives as cytotoxic agents and supports for nanobiocatalytic systems. *Sci Rep* **10**, 8244 (2020).
97. G Andrievsky, V, Klochkov, & L. Derevyanchenko, Is the C₆₀ Fullerene Molecule Toxic?! *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **13**, 363 (2005).
98. M.V. Korobov, E.B. Stukalin, N.I. Ivanova, N.V. Avramenko, G.V. Andrievsky, DSC Study of C₆₀ - Water System: unexpected peaks, *The Exciting World of Nanocages and Nanotubes* **12**, The Electrochem. Soc., Pennington, 799 (2002).

99. Luo Xiaowei, Robin Jean-Charles, Yu Suyuan, Effect of temperature on graphite oxidation behavior.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

дисертації:

1. A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrilko, R. M. Basnukaeva, M. V. Khlistyuck, **S. V. Cherednychenko**, The impact of treating graphene oxide with a pulsed high-frequency discharge on the low-temperature sorption of hydrogen, *Low Temperature Physics*, 46, 293 (2020). <https://doi.org/10.1063/10.0000701> (Q3).
2. N. A. Vinnikov, **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, V. B. Eselson, V. G. Gavrilko, R. M. Basnukaeva, and A. M. Plokhotnichenko, The new approach for obtaining aqueous solutions of fullerene $C_{60} @ \{H_2O\}_n$ by the cryogenic sublimation method *Low Temperature Physics* 48, 336 (2022) <https://doi.org/10.1063/10.0009739> (Q3).
3. **S. V. Cherednichenko**, G. V. Andrievsky, N. A. Vinnikov, A. V. Dolbin, M. V. Kosevich, V. S. Shelkovsky, R. M. Basnukaeva, O. P. Gnatyuk, O. Bezкровnyi, M. Ptak, M. Chaika, P. O. Kuzema, G. I. Dovbeshko, Raman, UV-Vis, MS, and IR characterization of molecular-colloidal solution of hydrated fullerenes C_{60} obtained using vacuum-sublimation cryogenic deposition method. Is the C_{60} molecule truly highly hydrophobic?, *Low Temperature Physics* 50, 248 (2024) <https://doi.org/10.1063/10.0024965> (Q3).

Додаток Б

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. R. M. Basnukaeva, A. V. Dolbin, V. B. Eselson, V. G. Gavrillo, N. A. Vinnikov, M. V. Khlistuck, **S. V. Cherednychenko**, “Effect of cold plasma treatment on low-temperature sorption by thermally reduced graphene oxide” in Book of Abstract of the International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020» (CM<P 2020), Ukraine, Kharkiv, June 8-14, 2020.
2. **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, R. M. Basnukaeva, “Graphene-based nanocomposite adhesive compounds” in Book of Abstract of the International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low Temperature Physics 2021» (CM<P 2021), Ukraine, Kharkiv, June 6-12, 2021.
3. R. M. Basnukaeva, A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, A. M. Plohotnichenko, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, **S. V. Cherednychenko**, “Electrophysical properties of aqueous colloidal solutions of aqueous colloidal solutions of C_{60} ” in Book of Abstract of the International Advanced Research Workshop “Thermal conductivity of solid states at low temperature”, Ukraine, Kharkov, June 8, 2021.
4. **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, “Preparation of colloidal aqueous solution of C_{60} fullerene by the sublimation method and its optical/electrophysical properties” in Book of Abstract of the 7th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» (NBP 2021), Ukraine, Kharkov, October 4-8, 2021.
5. **S. V. Cherednychenko**, A. V. Dolbin, G. I. Dovbeshko1, N. A. Vinnikov, V. B. Esel'son, V. G. Gavrillo, R. M. Basnukaeva, “Optical properties of aqueous colloidal solution of fullerenes C_{60} ” in Book of Abstract of the III International Advanced Study Conference «Condensed Matter & Low

Temperature Physics 2023» (CM & LTP 2023), Ukraine, Kharkov, June 5-11, 2023.

6. **S. Cherednychenko**, N. Vinnikov, V. Boiko, G. Dovbeshko, A. Dolbin, “Spectroscopic and electrophysical studies of a solution of fullerene C₆₀ molecules in water” in Book of Abstract of the 8th International Conference «NANOBIOPHYSICS: Fundamental and Applied Aspects» (NBP 2023), Ukraine, Kyiv, October 3-6, 2023.