

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов»

ҚУАНЫШБЕКОВ ТІЛЕК ҚУАНЫШБЕКҰЛЫ

Исследование свойств функционализированных малослойных графеновых наноструктур

Общие характеристики исследования

С общей точки зрения в данной работе изучены свойства функционализированных малослойных графеновых наноструктур.

Первый раздел посвящен литературному обзору графена, функционализированных малослойных графеновых наноструктур (ФМСГН), методам синтеза графена, ФМСГН, мембраны ФМСГН, термического восстановления ФМСГН, основам компьютерного моделирования, классификации методов компьютерного моделирования, компьютерного моделирования ФМСГН, графена легированного Ga, применения мембраны ФМСГН в качестве датчика влажности и сравнение его характеристик.

Во втором разделе диссертации были представлены основные методы исследования при изучении ФМСГН. Рассмотрены основные характеристики используемого исследовательского оборудования. В процессе исследования использовались следующие методы: СЭМ и ЭДС; Рамановская спектроскопия; АСМ; ТГА; РСА; Оптический микроскоп; Спектрофотометр Лямбда 35.

В третьем разделе представлены результаты компьютерного моделирования некоторых возможных стабильных структур графена и малослойного графена, функционализированного Ga, ФМСГН, восстановленного ФМСГН; синтеза ФМСГН, получения пленок ФМСГН и мембран ФМСГН, термического восстановления пленок и мембран ФМСГН при различных температурах и исследование их оптических, электрических свойств, создания датчика влажности на основе мембраны ФМСГН. Наиболее подробные результаты представлены о влиянии температуры на состав и структуру мембраны ФМСГН, заодно и об изменениях толщины пленок и мембран ФМСГН, а также об изменении межплоскостного расстояния, интенсивностей и соотношении пиков комбинационного рассеяния. Кроме того, представлены результаты электрофизических характеристик датчика влажности на основе мембраны ФМСГН и сравнение производительности с другими аналогичными датчиками.

Актуальность исследования

Как известно, графен представляет собой двумерную гексагональную структуру из атомов углерода, связанных между собой электронной конфигурацией sp^2 . Благодаря своим уникальным механическим,

электрическим и оптическим характеристикам графен, функционализированный графен и его родственные структуры по сей день остаются объектом повышенного интереса в различных областях науки и техники. Кроме того, графен и его родственные структуры рассматриваются как перспективные материалы в производстве различных газовых сенсоров, датчиков влажности, электронных устройств, электрических источников, в частности, литий-ионных аккумуляторов, которые могут применяться в самых различных сферах производства, таких как наноэлектроника, авиастроение, военная техника и медицина.

Одним из основных направлений в исследовании графена является изучение его модификаций, например, оксида графена, который может называться как функционализированный малослойный графен (ФМСГН). Оксид графена (ФМСГН) – это оксидная форма графена, являющаяся атомно-тонким листообразным материалом, диспергируемым в воде, который имеет многочисленные кислородсодержащие группы, где кислород вводится в графен посредством химического окисления.

Функционализация графена может быть осуществлена различными методами, в частности созданием радиационных дефектов, гидрированием, окислением и др. При функционализации графена сильными кислотами, такими как, H_2SO_4 , HNO_3 , KMnO_4 , объемный графит будет иметь гидроксильные и эпоксидные группы на их основной плоскости, а также на краях карбонильные и карбоксильные группы, в результате чего функционализированный графен становится полупроводником, вследствие чего, в отличие от графена, существенно расширится его область практического применения. В связи с этим функционализированный графен является актуальным материалом и имеет широкую возможность применения в полупроводниковой электронике при создании биосенсоров, суперконденсаторов, различных газовых сенсоров, датчиков влажности, органических электродов, светодиодов и т.д.

С другой стороны, наиболее актуальной задачей является восстановление подобных листов функционализованного графена путем удаления кислородсодержащих групп. Восстановленные листы функционализованного графена обычно рассматриваются как один из видов химически полученного графена и имеет ряд других наименований таких, как функционализированный малослойный графен (ФМСГН), химически модифицированный графен, преобразованный графен или восстановленный графен.

Наиболее привлекательным свойством ФМСГН является изменение его электрических и оптических характеристик, которое реализуется за счет удаления функциональных кислородсодержащих групп с помощью термического восстановления пленок и мембраны ФМСГН в атмосфере воздуха и водородной атмосфере при оптимальных режимах температуры. Также термическое восстановление способствует получению графена и графеноподобных материалов в масштабном количестве, которое до настоящего времени является актуальной проблемой, и по сей день,

исследователи стараются достичь масштабной и более доступной технологии производства.

В последние несколько лет возросло внимание к функционализации графена с помощью радиационных методов, например, образования радиационных дефектов и легирования их атомами различных элементов таких, как Ga, As, N, B, S. Полученные функционализированные графеновые наноструктуры являются перспективными для применения в наноэлектронике, сверхчувствительных датчиках, источниках электропитания, гибких электронных и силовых устройствах. Но до сих пор не совсем понятно, что такое стабильная атомная конфигурация графена, функционализированного отдельными атомами различных элементов, каким образом они могут быть получены в наноструктурах графена и как получить необходимые характеристики. В некоторых случаях решить эти вопросы является сложной задачей для экспериментального исследования и правильной интерпретации данных, поэтому компьютерное моделирование становится очень эффективным инструментом исследования для лучшего понимания физических и химических свойств функционализированных графеновых наноструктур и прогнозирования их характеристик. В связи с этим представление результатов компьютерного моделирования некоторых возможных устойчивых структур графена, легированного Ga, и малослойного графена, а также изучение основных принципов их энергетических и структурных характеристик являются одним из актуальных направлений данной диссертационной работы.

Одним из важных актуальных задач данной работы является создание чувствительного датчика влажности на основе мембраны ФМСГН из-за ее абсорбционных свойств и исследование его электрофизических характеристик, которые имеют большое значение в измерении и контроле влажности окружающей среды для промышленной, сельскохозяйственной и человеческой деятельности. По сравнению с существующими датчиками настоящего времени, наш датчик влажности имеет широкий диапазон определения влажности, одинаковое время отклика и восстановления, а также стабильность работы при различных уровнях окружающей влажности, кроме того он имеет наиболее важные свойства, такие как низкая себестоимость, не требующая высокой технологии разработки и стабильность работы в агрессивной среде.

Таким образом, разработка технологии получения ФМСГН, пленок и мембраны на их основе, исследование оптических, электрических свойств пленок ФМСГН при оптимальном термическом отжиге, изучение влияния температур на структуру и состав мембраны ФМСГН после термического восстановления, а также применение мембраны ФМСГН в качестве датчика влажности являются актуальной задачей в области материаловедения.

Цель диссертационного исследования

Синтез и компьютерное моделирование ФМСГН, получение пленок и мембраны ФМСГН и исследование их физико-химических свойств после термического восстановления при различных температурах.

Задачи исследования

1. Создание компьютерных моделей ФМСГН, некоторых возможных стабильных структур графена и малослойного графена, функционализированных атомами Ga, различных типов связей между графеном и кислородом и расчет их энергии связи и структурных характеристик;

2. Синтез ФМСГН и получение пленок ФМСГН и термическое восстановление этих пленок в воздухе при температурах: 80 °С, 120 °С, 160 °С, 200 °С, 240 °С, 280 °С и исследование оптических и электрических свойств пленок ФМСГН после термического восстановления;

3. Получение мембраны ФМСГН и термическое восстановление в атмосфере водорода при температурах: 150 °С, 300 °С, 500 °С, 900 °С и исследование влияния температуры на структуру и состав этих образцов;

4. Создание датчика влажности на основе мембраны ФМСГН и исследование его электрофизических характеристик.

Объектами исследования являются

Функционализированные малослойные графеновые наноструктуры полученные модифицированным методом Хаммерса.

Предмет исследования

Структура и свойства функционализированных малослойных графеновых наноструктур

Методологическая база исследования

Квантово-механические методы; технология получения ФМСГН; разделение твердого материала от жидкости в центрифуге, получение отдельных слоев материала с помощью воздействия ультразвуком, получение отдельно-стоящих пленок с помощью метода вакуумной фильтрации, аналитические методы: СЭМ и ЭДС, рамановская спектроскопия, ТГА, дифракционные методы исследования, оптическая микроскопия, ультрафиолетовая и видимая спектроскопия.

Научная новизна диссертации

1. Впервые были рассчитаны с помощью компьютерного моделирования типичные конфигурации графена легированного Ga, и различного расположения их атомов, типов кислородных связей с графеном и энергия связи функционализирующих групп С-О и С-О-Н, а также модель возможного процесса восстановления ФМСГН.

2. Совместное проведение элементного анализа синтезированных образцов и его электрофизических характеристик демонстрирует, что остаточные примеси в растворе ФМСГН, полученные методом кислотной эксфолиации, оказывают критическое отрицательное влияние на свойства и процесс восстановления ФМСГН.

3. Исследованы особенности взаимосвязи между межплоскостными расстояниями в ФМСГН и их динамикой при термическом восстановлении, с толщиной пленок, с термогравиметрическими параметрами пленок и их электрическими и оптическими свойствами.

4. Разработан простой и низкочастотный метод создания датчика влажности из мембраны ФМСГН, работающего в широком диапазоне относительной влажности (5-100%) с симметричным временем отклика на сигнал и восстановление, с высокой стабильностью (+/- 2%).

Научная и практическая значимость исследования

1. Разработано компьютерное моделирование возможных стабильных структур ФМСГН, которое можно использовать для лучшего понимания непредвиденных физических и химических свойств ФМСГН. Отработана технология получения пленок и мембран ФМСГН;

2. Показана возможность изменения электрических и оптических свойств пленок ФМСГН путем удаления функциональных кислородсодержащих групп при различных температурах термического восстановления в атмосфере воздуха и водорода. Термически восстановленные тонкие пленки ФМСГН потенциально могут быть использованы в оптоэлектронике и как проводящее покрытие для широкого спектра использования;

3. Термически восстановленные мембраны ФМСГН имеют развитую поверхность, что позволяет рассматривать данный материал как перспективный в использовании в электронных устройствах, электрических источниках, а также в газовых сенсорах;

4. Получение отдельно стоящих мембран ФМСГН методом вакуумной фильтрации позволяет использовать его в качестве чувствительного датчика влажности. Экспериментально были продемонстрированы зависимости электрофизических характеристик датчика (сопротивление, емкость) от относительной влажности в широком диапазоне. Одинаковое время отклика и восстановления, а также стабильность работы при различных уровнях относительной влажности.

Основные положения, выносимые на защиту

1. На основе компьютерного моделирования конфигурации графеновых наноструктур с функциональными группами -O и -O-H с использованием теории функционала плотности (DFT) рассчитаны длины и энергии химических связей с учетом поверхностных (C-O=1.45 Å) и краевых (C-O=1.2 Å) атомов углерода, а также установить энергетически выгодное положение атома Ga между графеновыми слоями.

2. Межплоскостным расстоянием функционализированных графеновых наноструктур можно эффективно управлять от 1,07 - 0,37 нм с сохранением высокоориентированности структуры путем термического восстановления в водородной атмосфере, в температурном диапазоне от 150 до 900 °С.

3. Низкое значение электрического сопротивления термически восстановленного графена из малослойного функционализованного графена достигается путем очищения от остаточных примесных атомов хлора (Cl) и серы (S) с концентрацией, не превышающей 0,5 ат. %.

4. Функционализованные графеновые наноструктуры с низкой концентрацией остаточных примесей хлора (Cl) и серы (S) являются чувствительным материалом для сорбции молекул воды и позволяют регистрировать в широком диапазоне (от 5-100%) относительную влажность с симметричным временным откликом.

Экспериментальные и теоретические методы.

Состав и структура ФМСГН были изучены с помощью SEM и EDS, спектроскопии комбинационного рассеяния, TGA, рентгеновской дифракции (XRD), ультрафиолетовой и видимой (UV-Vis) спектроскопии, AFM.

Личный вклад автора

Автор участвовал в процессе расчета теории функционала плотности (DFT) в программном комплексе Dmol3 с использованием программных средств Chem Office Materials Studio для создания компьютерных моделей ФМСГН. Он разработал технологию производства ФМСГН с использованием модифицированного метода Хаммерса и пленок ФМСГН и мембран с использованием метода вакуумной фильтрации. Пленки ФМСГН были термически восстановлены в атмосфере воздуха, и были исследованы их оптические и электрические свойства, а также исследовано влияние температуры на структуру и состав мембраны ФМСГН после термического восстановления в атмосфере водорода при различных температурах. Проведен TGA ФМСГН и определены оптимальные режимы термообработки пленок и мембран ФМСГН, при которых были удалены функциональные кислородсодержащие группы, в результате чего изменились оптические и электрические характеристики. Создан датчик влажности на основе мембраны ФМСГН и изучены его электрофизические характеристики.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 статей, в том числе 4 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в области образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан. Две статьи были опубликованы в журналах с импакт фактором Sensors & Transducers, 2019 (IF 0.3); Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2019 (IF 0.45) и 3 тезиса опубликованы на национальных и международных конференциях. Все эти публикации были сделаны во время Ph.D. программы.

Связь темы диссертации с планами научных работ

Данная диссертационная работа выполнена в рамках научного проекта «Разработка технологии создания защитных покрытий на основе функционализированных графеновых наноструктур и исследование их свойств», финансируемого в рамках гранта финансирования проекта № AP05130413 от Научного комитета Министерство образования и науки Республики Казахстан.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит список символов и сокращений, введение, основную часть из 3 разделов, заключение и список литературы. Работа представлена на 100 страницах, содержит 52 рисунка, 5 таблиц и 206 библиографических ссылок.