

<https://doi.org/10.32603/1993-8985-2019-22-3-88-96>

УДК 661.666.23

Д. Ю. Корнилов✉

ООО "АкКо Лаб"

ул. Гиляровского, д. 65, стр. 1, Москва, 129110, Россия

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Аннотация

Введение. Высокая электропроводность, теплопроводность, прочность, большая площадь поверхности, высокий коэффициент светопропускания – это лишь неполный перечень свойств графена – материала, являющегося весьма перспективным с точки зрения применения в микро- и нанoeлектронике. Кроме того, к преимуществам графена можно отнести возможность его получения различными способами. Это позволяет, используя соответствующие технологические приемы, создавать материалы с заданными физико-химическими характеристиками.

Цель работы. Исследование степени влияния температуры термического восстановления на физико-химические свойства пленок оксида графена (ОГ).

Материалы и методы. В описываемой работе пленки ОГ были получены на поверхности предметного стекла посредством его погружения и извлечения из водной дисперсии оксида графена (dip coating). Полученные образцы были охарактеризованы методом сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, элементного CHN-анализа. Удельное поверхностное электрическое сопротивление было измерено четырехзондовым методом.

Результаты. Установлено отличие содержания элементов (C, H, N) в исследуемых образцах, снижение дефектности в графеновой структуре, а также уменьшение удельного электрического сопротивления пропорционально увеличению температуры восстановления. Также обнаружено уменьшение толщины пленок ОГ при термической обработке, что предположительно связано с потерей функциональных групп в ОГ при его термическом восстановлении.

Заключение. Результаты исследований демонстрируют возможность получения углеродных пленок из восстановленного оксида графена (ВОГ) с заданными физико-химическими характеристиками, которые могут найти применение в тонкопленочных технологиях. Представленные материалы также могут быть полезны исследователям в вопросах получения и применения ОГ и ВОГ.

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, тонкослойные пленки

Для цитирования: Корнилов Д. Ю. Влияние температуры термического восстановления на структуру и электрофизические свойства пленок восстановленного оксида графена // Изв. вузов России. Радиоэлектроника. 2019. Т. 22, № 3. С. 88–96. doi: 10.32603/1993-8985-2019-22-3-88-96

Источник финансирования. Инициативная работа.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 07.04.2019; принята к публикации 20.05.2019; опубликована онлайн 27.06.2019

© Корнилов Д. Ю., 2019

Контент доступен по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 License
This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 License



Denis Yu. Kornilov ✉

LLC "AkKo Lab"

65/1, Gilyarovskogo Str., 129110, Moscow, Russia

THE INFLUENCE OF THE THERMAL REDUCTION TEMPERATURE ON THE STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF REDUCED GRAPHENE OXIDE FILMS

Abstract

Introduction. An incomplete list of graphene properties includes high electric conductivity, thermal conductivity, strength, large surface area, high light transmittance. Graphene is a very promising material from the point of view of its application in micro- and nanoelectronics. In addition, graphene advantage is a possibility of its obtaining by various ways. It allows creating materials with desired physicochemical properties by using appropriate technological methods.

Objective. The investigation of a thermal reduction temperature influence on physicochemical properties of graphene oxide (GO) films.

Materials and methods. In the present work, GO films are obtained on a slide surface by its immersing and removing from a graphene oxide water dispersion (dip coating). Obtained samples are studied by methods of scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and elemental CHN analysis. A sheet resistance is measured by a four-point probes method.

Results. A content difference of elements (C, H, N) in studied samples, and both graphene structure defectiveness and sheet resistance decrease, are found to be proportional to a reduction temperature increase. A GO films thickness decrease during a heat treatment is also observed, which is presumably associated with a functional GO groups loss while thermal reduction.

Conclusion. Research results demonstrate a possibility of a carbon films with desired physicochemical properties obtaining from a reduced graphene oxide (RGO), which can be used in thin-film technologies. Presented materials can also be useful in issues related to GO and RGO obtaining and applying.

Key words: graphene oxide, reduced graphene oxide, multilayer films

For citation: Kornilov D. Yu. The Influence of the Thermal Reduction Temperature on the Structure and Electrophysical Properties of Reduced Graphene Oxide Films. Journal of the Russian Universities. Radioelectronics. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 88–96. doi: 10.32603/1993-8985-2019-22-3-88-96

Acknowledgements. Initiative work.

Conflict of interest. Author declares no conflict of interest.

Submitted 07.04.2019; accepted 20.05.2019; published online 27.06.2019

Введение. Анализ литературных данных демонстрирует значительное количество работ (рис. 1) в области исследования свойств пленок на основе графена – материала, представляющего собой монослой атомов углерода, соединенных посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решетку. Фирма INTEL рассматривает графен как одну из возможных основ микроэлектроники будущего [1]. Стоит отметить, что повышенный интерес к графену связан с его уникальными, практически подтвержденными свойствами. Например, однослойный графен обладает максимальной теоретически возможной площадью поверхности, которая составляет $2640 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом он способен выдерживать токи большой плотности [2]. Графен – самый прочный материал, модуль Юнга которого составляет 1 ТПа, он может подвергаться значительной деформации без нарушений в кристалли-

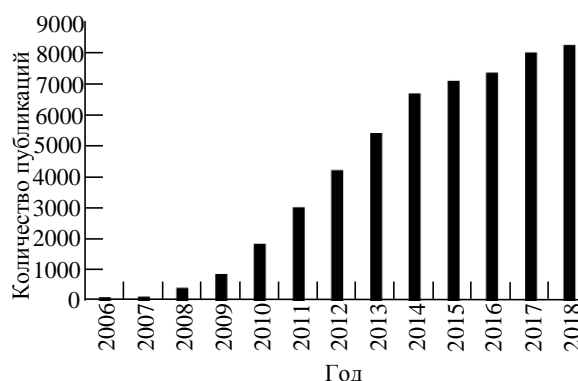


Рис. 1. Количество публикаций в области применения графена в тонкопленочных технологиях в период с 2006 г. по 2018 г. (поиск словосочетаний "Graphene films" производился по базе данных EBSCO Discovery Service)
Fig. 1. The number of publications in a graphene applications field in thin-film technologies over a period from 2006 to 2018 (keywords search for "graphene films" by using the EBSCO Discovery Service database)

ческой решетке [3]. Теплопроводность монослоя графена составляет 5000 Вт/(м·°C). Максимальная подвижность носителей заряда однослойного графена при комнатной температуре равна 200 000 см²/(В·с) [4], а коэффициент оптического пропускания графена – 97.7 %. Кроме того, к преимуществам графена относится возможность его получения различными способами, например: химическое парофазовое осаждение на металлическую подложку из углеродсодержащей газовой смеси; формирование графена на грани кристалла карбида кремния при термическом разложении поверхности кристалла; растворный метод синтеза, известный как метод Хаммерса, заключающийся в химическом окислении графита с его последующим диспергированием в растворе до формирования окисленного графена, представляющего собой чешуйки графена с присоединенными по краям или внутри углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами, где далее при термическом или химическом воздействии происходит восстановление ОГ до графена; прямое диспергирование графита в различных растворителях в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Стоит указать, что в соответствии с словарем ISO/TS80004-13 международной организации по стандартизации [5] к графеновым материалам (graphene and related two-dimensional (2D) materials) относятся: графен (graphene) – монослой атомов углерода; двойной графен (bilayer graphene 2LG) – материал, состоящий из двух слоев углерода; трехслойный графен (trilayer graphene 3LG) – материал, состоящий из трех слоев атомов углерода; многослойный графен (few-layer graphene – FLG) – материал, содержащий от трех до 10 слоев атомов углерода. Данная классификация согласуется с публикациями [6]–[8], указывающими на наличие уникальных свойств графеновых материалов, состоящих не более чем из 10 слоев атомов углерода.

Следовательно, сочетание в графене таких свойств, как высокая электропроводность, прочность, эластичность, теплопроводность, светопропускание, большая площадь поверхности, а также возможность использования различных технологических приемов получения графена, свидетельствует о перспективности его применения в микро- и наноэлектронике. Например, для формирования электропроводящих покрытий на диэлектрических материалах при создании элементов измерительных схем, датчиков, сенсорных панелей, фотоэлектрических преобразователей,

фотодетекторов, нагревательных композиций, при разработке экранирующих и радиопоглощающих материалов, а также планарных химических источников тока (ХИТ) [9]–[14].

Целью описываемой работы являлось исследование влияния температуры восстановления ОГ на его физико-химические свойства.

Материалы и методы. Для получения пленок из ОГ использовалась водная дисперсия чешуек ОГ (с концентрацией 2.3 мг/мл) латеральным размером 0.1...4 мкм и толщиной до 1.5 нм, полученных методом Хаммерса и охарактеризованных современными физико-химическими методами анализа [15], результаты которых были представлены в ранее изданных публикациях [16]–[18]. Методика получения дисперсии ОГ заключалась в следующем: в стеклянный химический стакан, снабженный магнитной мешалкой, вливалась концентрированная серная кислота, после чего добавлялись персульфат аммония и пентаоксид фосфора. Полученную реакционную смесь нагревали до 80...85 °C для полного растворения реагентов. Далее в стакан присыпался порошок природного графита (99.9 %), после чего полученную смесь, постоянно перемешивая, выдерживали при температуре 80 °C в течение 5 ч. Затем в охлажденную до комнатной температуры смесь медленно приливалась дистиллированная вода, после чего полученный осадок многократно промывался на стеклянном пористом фильтре до pH = 7 с последующей сушкой. Высушенный порошок переносился в стакан с серной кислотой, охлаждаемый на ледяной бане. Затем медленно при постоянном перемешивании присыпался перманганат калия. После этого приливалась дистиллированная вода в объеме, равном объему реакционной смеси, при этом температура смеси не превышала 40 °C. Через некоторое время добавлялся объем воды, аналогичный предыдущему, а также небольшое количество 30 %-й перекиси водорода. При этом наблюдалось выделение пузырьков и изменение цвета суспензии на желто-коричневый. Полученный твердый осадок промывался большим объемом деионизованной воды (ДВ) с последующей сушкой. Для получения дисперсии ОГ полученный порошок помещали в цилиндрический стакан, в который приливалась дистиллированная вода, после чего производилась ультразвуковая обработка (частота 20.4 кГц, удельная мощность 0.1...1 Вт/см³) в течение 15 мин. Полученную дисперсию центрифугировали на протяжении

10 мин при скорости 200 рад/с для удаления крупных и плохо окисленных частиц.

Пленки были получены на поверхности предметного стекла окунанием стеклянной подложки (dip-coating) в водную дисперсию ОГ с последующей сушкой при температуре 40...50 °С. Далее пленка не снималась со стекла, что упрощало обращение с исследуемыми объектами.

Подготовка и очистка стеклянных подложек производилась в несколько стадий, содержащих следующие виды обработки:

- отмывка ПАВ;
- ополаскивание ДВ;
- выдержка в водном растворе 20 %-го NaOH при комнатной температуре в течение 20 мин;
- ополаскивание ДВ;
- выдержка в водном растворе 5 %-й HF при комнатной температуре в течение 5 мин;
- ополаскивание ДВ;
- обработка в ультразвуковой ванне в течение 10 мин;
- ополаскивание ДВ;
- сушка на воздухе в течение 1 ч.

Для исследования изменения свойств пленок ОГ в зависимости от условий термического восстановления опытные образцы были подвергнуты нагреву в муфельной печи со скоростью 2 °С/мин до 200, 300 и 400 °С с выдержкой по достижении заданной температуры 1 ч.

Морфология поверхности пленок исследовалась на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 40 Carl Zeiss (Германия). Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных и обратнорассеянных электронах составляло 1...10 кВ.

Исследование структуры связей в пленках проводилось методом комбинационного рассеяния (КР) света с помощью спектрометра Renishaw In Via (Великобритания) с длиной волны лазерного возбуждения 514 нм. Калибровка спектрометра проводилась на стандартном образце монокристаллического кремния с основной колебательной модой при 520.5 см⁻¹. Форма полос D, G и D' описана функцией Гаусса.

Удельное поверхностное сопротивление (R_s) тонкопленочных образцов измерялось при помощи потенциостата-гальваностата Р-30J Elins (Россия) четырехзондовым методом в ячейке с точечными контактами, покрытыми платиной. Расстояние между контактами 1.6 мм.

Толщина исследуемых покрытий была определена методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NANOSCOPE III (США). Пунктирная линия, представленная на АСМ-изображениях (рис. 2), указывает участок, используемый для анализа профиля рельефа поверхности. На АСМ-

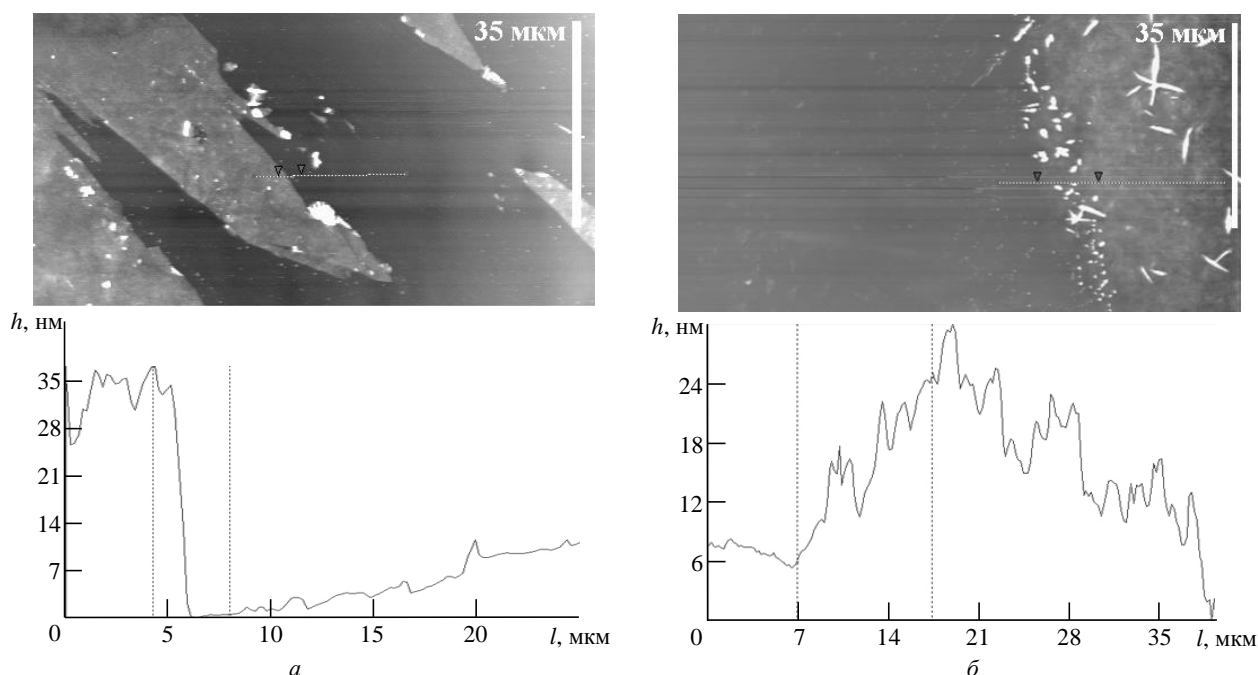


Рис. 2. АСМ-изображение пленки и ее поперечное сечение, взятое вдоль пунктирной линии:
а – пленка ОГ; б – пленка БОГ после термообработки при 400 °С

Fig. 2. AFM images of the films and their cross-sections along the dotted lines: а – GO film;
б – RGO film after the heat treatment at 400 °С

изображениях, для координации вдоль пунктирной линии, установлены треугольные маркеры, расположению которых соответствуют пунктирные линии на изображениях поперечных сечений.

С-, Н-, N-анализ производился на автоматическом анализаторе vario Micro cube (Германия). Величина навески образца 0.8...1 мг. Температура сожжения образца 950 °С. Содержание CHN рассчитывается автоматически программным обеспечением прибора. В программе учитываются предварительно установленные по стандартным образцам калибровочные коэффициенты, результаты холостого опыта и величина навески.

Результаты. Подготовленные для эксперимента образцы пленок, полученные из дисперсии ОГ, имели толщину не более 37 нм (рис. 2, а), которая была определена методом АСМ. Нагрев при температурах 200 и 300 °С на толщину пленок не повлиял, однако обработка при 400 °С привела к снижению толщины пленки до 6...19 нм (рис. 2, б). Это, возможно, связано с уменьшением

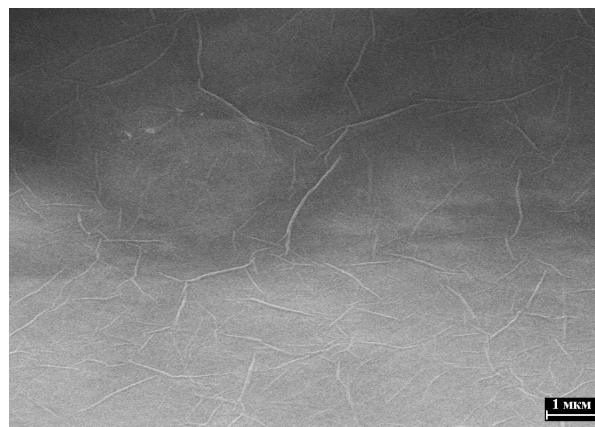
высоты монослоя ОГ (0.9...1.2 нм) до графена (0.335 нм) в связи с термическим восстановлением и как результат с потерей кислородсодержащих функциональных групп, на что также указывают результаты С-, Н-, N-анализа, подтверждающие увеличение содержания углерода, связанное со снижением в общей массе водорода и предположительно кислорода [19]–[24]. Кроме того, удалось установить зависимость снижения удельного поверхностного электрического сопротивления пленок по мере увеличения температуры при термической обработке (таблица) с 75 кОм/□ для образца восстановленного ОГ (ВОГ),

Физико-химические характеристики пленок ОГ и ВОГ
Physico-chemical characteristics of the films of GO and RGO

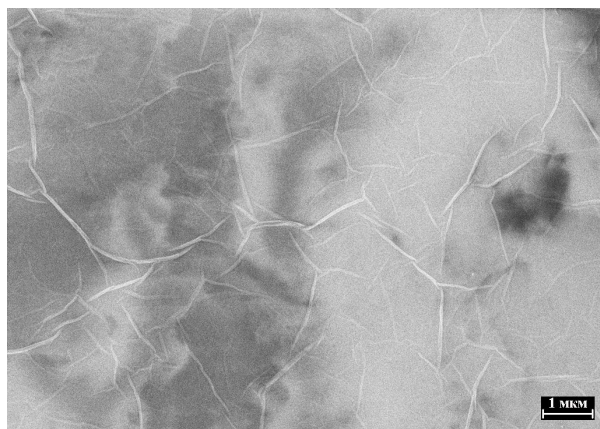
Наименование образца	$t_{\text{восст.}}$... °С	R_s , ом/□	С- Н- N- анализ		
			С, %	Н, %	N, %
ОГ	–	–	45.97	3.25	0.65
ВОГ 200	200	75	73.48	1.19	1.22
ВОГ 300	300	9.5	74.09	1.09	1.39
ВОГ 400	400	8	74.74	1.12	1.79



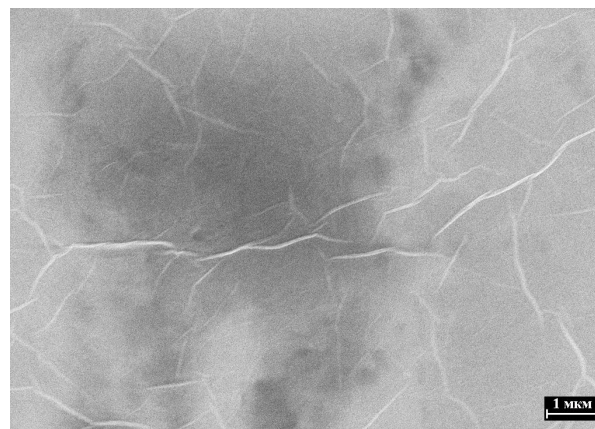
а



б



в



г

Рис. 3. СЭМ-микрофотографии структуры поверхности пленок ОГ и ВОГ: а – пленка ОГ; б – пленка ВОГ после термообработки при 200 °С; в – пленка ВОГ после термообработки при 300 °С; г – пленка ВОГ после термообработки при 400 °С

Fig. 3. SEM micrographs of GO and RGO films surface structure: а – GO film; б – RGO film after the heat treatment at 200°C; в – film after the heat treatment at 300°C; г – film after the heat treatment at 400°C

полученного при температуре термообработки 200 °С, до 8 кОм/□ для образца ВОГ, полученного при температуре термообработки 400 °С.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что структура поверхности исследуемых образцов имеет складчатый характер (рис. 3) сохраняющийся вне зависимости от условий термообработки.

О различии образцов свидетельствуют результаты исследований, полученные методом спектроскопии КР-света. На рис. 4 приведены спектры образцов пленок ВОГ, полученных при различных температурах восстановления. Основным фактором, характеризующим графеновые структуры в исследуемых образцах, является наличие в КР-спектрах соответствующих рефлексов. Например, G-линии, обуславливающей колебания системы sp^2 -углеродных связей (1560 см^{-1}), D-линии (1360 см^{-1}) и D+G-линии (2940 см^{-1}), указывающей на образование дефектной структуры, которая снижается пропорционально увеличению температуры обработки образцов. Об этом свидетельствует отсутствующая D+G-линия в образце, полученном термообработкой при 400 °С, где, в отличие от образцов, полученных при более низкой температуре, отчетливо наблюдается 2D-линия (2690 см^{-1}), которая является обертоном D-линии и указывает на малое количество слоев в графеновой структуре [25], [26]. По оценке соотношения I_D/I_G установлено, что с увеличением температуры термического восстановления наблюдается снижение отношения I_D/I_G , что указывает на увеличение степени упорядоченности структуры [27].

Таким образом, полученные в работе электропроводные тонкие пленки ВОГ с различным уровнем содержания водорода и кислорода могут

найти применение в создании планарных химических источников тока [28] (аккумуляторов и суперконденсаторов) с высокой плотностью хранения заряда и энергии, широко используемых в качестве компонентов ультраплотного поверхностного монтажа плат для электропитания микроэлектромеханических систем, блоков памяти, различных сенсоров.

Например, пленки из ВОГ могут использоваться в качестве токопроводящей основы для последующего нанесения электрод-активных компонентов катодов и анодов ХИТ, выполняющих функцию тоководов с минимально допустимой толщиной и массой [29], что является весьма значимым при разработке ХИТ с высокими удельными энергоемкостными характеристиками. Кроме того, использование пленок ВОГ на поверхности традиционных тоководов (медных и алюминиевых) микроаккумуляторов и конденсаторов, позволяет создать коррозионную защиту, препятствующую прямому контакту металла с продуктами распада электролитов [30], образующимися при электрохимическом циклировании, что способствует уменьшению протекания фарадеевских процессов и как результат снижению саморазряда и необратимой потери емкости ХИТ. Использование различной степени восстановленности ОГ позволяет создавать разнополярные электроды литий-ионного аккумулятора [31], [32], тем самым полностью исключая необходимость применения катодных материалов, обладающих большей в сравнении с графеном плотностью, значительным образом утяжеляющих конструкцию ХИТ.

Закключение. На основе исследований установлена зависимость изменения физико-химических свойств пленок с толщиной, не превышающей 37 нм, полученных из дисперсии ОГ методом погружения. Выявлено изменение толщины пленки в результате обработки при 400 °С, верхний предел которой не превышал 19 нм. Это предположительно связано с уменьшением высоты монослоев ОГ в связи с потерей кислородсодержащих функциональных групп при термическом восстановлении, что подтверждается результатами С-, Н-, N-анализа и КР-спектроскопии, демонстрирующей кроме того снижение дефектности в графеновой структуре по мере увеличения температуры термического восстановления, а также появления в спектрах образца, полученного термообработкой при 400 °С, пика, указывающего на малое количество слоев графена. Показано

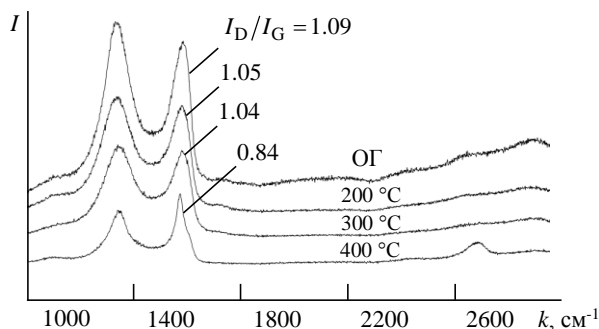


Рис. 4. Результаты исследования пленок ОГ и ВОГ методом спектроскопии КР-света
Fig. 4. The results of the study of films of GO and RGO using Raman spectroscopy

снижение удельного электрического поверхностного сопротивления пленок ВОГ от 75 до 8 кОм/□ пропорционально увеличению температуры восстановления. Полученные результаты указывают

на возможность применения графена для формирования электропроводящих покрытий на диэлектрических материалах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов С. В., Новоселов К. С., Гейм А. К. Электронный транспорт в графене // УФН. 2008. Т. 178, № 7. С. 776–780. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807i.0776
2. Кульчицкий Н. А., Наумов А. В. Современное состояние тонкопленочной солнечной энергетики // Нано- и микросистемная техника. 2013. № 9. С. 29–37.
3. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9, № 2. С. 57–66.
4. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы конструкции тонкопленочных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2011. Т. 11, № 2. С. 71–74.
5. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и родственные наноформы углерода. 4-е изд., доп. М.: ЛЕНАНД, 2015. 112 с.
6. Highly strong and elastic graphene fibres prepared from universal graphene oxide precursors / G. Huang, C. Hou, Y. Shao, H. Wang, Q. Zhang, Y. Li, M. Zhu // Scientific Reports. 2014. Vol. 4. Article number: 4248. doi: 10.1038/srep04248
7. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems / A. C. Ferrari, F. Bonaccorso, V. Falko, K. S. Novoselov, S. Roche, P. Boggild, N. Pugno // Nanoscale. 2015. Vol. 7. P. 4598–4810. doi: 10.1039/c4nr01600a
8. ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies – Vocabulary. Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials. 2017. URL: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004-13:ed-1:v1:en> (дата обращения 27.09.2018)
9. Особенности интеграции графенов в технологические процессы микроэлектроники / И. И. Бобринский, И. А. Комаров, К. К. Лаврентьев, Д. Д. Левин, М. М. Симулин, В. К. Неволин, Л. Д. Квачева, С. П. Червонобродов, А. Буриан, Л. Хавелек, Н. Возница // Изв. вузов. Электроника. 2013. № 3. С. 33–42.
10. Туннельные полевые транзисторы на основе графена / Д. А. Свинцов, В. В. Вьюрков, В. Ф. Лукичев, А. А. Орликовский, А. Буренков, Р. Охснер // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47, вып. 2. С. 244–250.
11. Сорокин П. Б., Чернозатонский Л. А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена // Успехи физических наук. 2013. Т. 183, № 2. С. 113–132. doi: 10.3367/UFNr.0183.201302a.0113
12. Шакирзянов Ф. Н. Графен и фоторезистивный эффект // Электричество. 2011. № 1. С. 65–66.
13. Чигирев П. М. Применение графена в электронной технике // Нано- и микросистемная техника. 2011. Т. 127, № 2. С. 28–30.
14. Получение прозрачных проводящих пленок из CVD-графена методом ламинирования и их характеристика / В. Б. Тимофеев, В. И. Попов, Д. В. Николаев, Т. Е. Тимофеева, С. А. Смагулова // Российские нанотехнологии. 2017. Т. 12, № 1–2. С. 49–52.
15. Графен, полученный восстановлением оксида графена / С. В. Ткачев, Е. Ю. Буслаева, А. В. Наумкин, С. Л. Котова, И. В. Лауре, С. П. Губин // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 8. С. 909–915.
16. Электрохимическое восстановление и особенности электропроводности пленок оксида графена / А. Ю. Рычагов, С. П. Губин, П. Н. Чупров, Д. Ю. Корнилов, А. С. Карасева, Е. С. Краснова, В. А. Воронов, С. В. Ткачев // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 7. С. 813–819. doi: 10.7868/S0424857017070052
17. Восстановленный оксид графена в качестве защитного слоя токового коллектора катода литий-ионного аккумулятора / Д. Ю. Корнилов, С. П. Губин, П. Н. Чупров, А. Ю. Рычагов, А. В. Чеглаков, А. С. Карасева, Е. С. Краснова, В. А. Воронов, С. В. Ткачев, Л. А. Кашарина // Электрохимия. 2017. Т. 53, № 6. С. 701–705. doi: 10.7868/S0424857017060081
18. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена / С. П. Губин, А. Ю. Рычагов, П. Н. Чупров, С. В. Ткачев, Д. Ю. Корнилов, А. С. Алмазова, Е. С. Краснова, В. А. Воронов // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15, № 2. С. 57–63.
19. Revisiting Graphene Oxide Chemistry via Spatially-Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy / A. Tararan, A. Zobelli, A. M. Benito, W. K. Maser, O. Stephan // Chemistry of Materials. 2016. Vol. 28. P. 3741–3748. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00590
20. The effect of the thermal reduction on the kinetics of low-temperature ^4He sorption and the structural characteristics of graphene oxide / A. V. Dolbin, M. V. Khlistuck, V. B. Eselson, V. G. Gavrilko, N. A. Vinnikov, R. M. Basnukaeva, A. M. Benito // Low Temperature Physics. 2017. Vol. 43. P. 383–389. doi: 10.1063/1.4979362
21. Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process / P. Alvarez, C. Blanco, R. Santamaria, P. Blanco, Z. Gonzalez, L. Fernandez-Garcia, R. Menendez // Carbon. 2015. Vol. 90. P. 160–163. doi: 10.1016/j.carbon.2015.04.022
22. Low-temperature reduction of graphene oxide: electrical conductance and scanning kelvin probe force microscopy / O. M. Slobodian, P. M. Lytvyn, A. S. Nikolenko, V. M. Naseka, O. Y. Khyzhun, A. V. Vasin, A. N. Nazarov // Nanoscale Research Letters. 2018. Vol. 13. doi: 10.1186/s11671-018-2536-z
23. Temporospacial Control of Graphene Wettability / K. Vijayarangamuthu, S. Ahn, H. Seo, S.-H. Yoon, C.-M. Park, K.-J. Jeon // Advanced Materials. 2015. Vol. 28, iss. 4. P. 661–667. doi: 10.1002/adma.201503444
24. Explosive thermal reduction of graphene oxide-based materials: Mechanism and safety implications / Y.

Qiu, F. Guo, R. Hurt, I. Kulaots // Carbon. 2015. Vol. 72. P. 215–223. doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.005

25. Singh R. K., Kumar R., Singh D. P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications // RSC Advances. 2016. Vol. 6. P. 64993–65011. doi: 10.1039/c6ra07626b

26. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Communications. 2007. Vol. 143. P. 47–57. doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052

27. Rapid and non-destructive identification of graphene oxide thickness using white light contrast spectroscopy / H. Yang, H. Hu, Y. Wang, T. Yu // Carbon. 2013. Vol. 52. P. 528–534. doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.005

28. Graphene Platforms for Smart Energy Generation and Storage / M. Ye, Z. Zhang, Y. Zhao, L. Qu // Joule. 2018. Vol. 2. P. 245–268 doi: 10.1016/j.joule.2017.11.011

29. Performance-Enhanced Activated Carbon Electrodes for Supercapacitors Combining Both Graphene-Modified Current Collectors and Graphene Conductive Additive / R. Wang, Y. Qian, W. Li, S. Zhu, F. Liu, Y. Guo, M. Chen, Q. Li, L. Liu // Materials. 2018. Vol. 11, iss. 11. 13 p. doi: 10.3390/ma11050799

30. Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries / S. J. R. Prabakar, Y. H. Hwang, E. Gyoung, B. Dong, K. Lee, M. Pyo // Carbon. 2013. Vol. 52. P. 128–136. doi: 10.1016/j.carbon.2012.09.013

31. Graphene-based in-plane micro-supercapacitors with high power and energy densities / Z. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Mullen // Nature communications. 2013. № 4. Article number: 2487, doi: 10.1038/ncomms3487

32. El-Kady M., Kaner R. Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage // Nature communications. 2013. № 4. Article number: 1475. doi: 10.1038/ncomms2446

Корнилов Денис Юрьевич – кандидат технических наук (2008), заведующий лабораторией ООО "АкКо Лаб". Автор 36 научных публикаций. Сфера научных интересов – неорганическая химия и электрохимия.
E-mail: kornilovdenis@rambler.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4881-3209>

REFERENCES

1. Morozov S. V., Novoselov K. S., Geim A. K. Electronic Transport in Graphene. *Physics-Uspekhi* [Advances in Physical Sciences], 2008, vol. 178, no. 7, pp. 776–780. doi: 10.3367/UFNr.0178.200807i.0776 (In Russ.)

2. Kul'chitskii N. A., Naumov A. V. The Current State of Thin-Film Photovoltaics. Nano- and Microsystems Technology. 2013, no. 9, pp. 29–37. (In Russ.)

3. Kulova T. L., Skundin A. M. Thin-Film Lithium-Ion Batteries. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics]. 2009, vol. 9, no. 2, pp. 57–66. (In Russ.)

4. Kulova T. L., Skundin A. M. Thin-Film Battery Design Issues. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics]. 2011, vol. 11, no. 2, pp. 71–74. (In Russ.)

5. Gubin S. P., Tkachev S. V. *Grafen i rodstvennyye nanoformy ugleroda* [Graphene and Related Carbon Nanoforms]. Ed. 4. Moscow, *Lenand*, 2015, 112 p. (In Russ.)

6. Huang G., Hou C., Shao Y., Wang H., Zhang Q., Li Y., Zhu M. Highly strong and elastic graphene fibres prepared from universal graphene oxide precursors. *Scientific Reports*. 2014, vol. 4, article number: 4248. doi: 10.1038/srep04248

7. Ferrari A. C., Bonaccorso F., Falko V., Novoselov K. S., Roche S., Boggild P., Pugno N. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*. 2015, vol. 7, pp. 4598–4810. doi: 10.1039/c4nr01600a

8. ISO/TS 80004-13:2017 Nanotechnologies – Vocabulary. Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials. 2017. Available at: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-13:ed-1:v1:en> (accessed 27.09.2018)

9. Bobrinetskii I. I., Komarov I. A., Lavrent'ev K. K., Levin D. D., Simunin M. M., Nevolin V. K., Kvacheva L. D.,

Chervonobrodov S. P., Burian A., Khavelek L., Voznitsa N. Graphenes Integration Features in Microelectronics Technological Processes. *Proc. of Universities. Electronics*. 2013, no. 3, pp. 33–42. (In Russ.)

10. Svintsov D. A., V'yurkov V. V., Lukichev V. F., Orlikovskii A. A., Burenkov A., Okhsner R. Graphene Tunnel Field Effect Transistors. *Semiconductors/Physics of the Solid State*. 2013, vol. 47, iss. 2, pp. 244–250. (In Russ.)

11. Sorokin P. B., Chernozatonskii L. A. Graphene-based Semiconductor Nanostructures. *Physics-Uspekhi* [Advances in Physical Sciences]. 2013, vol. 183, no. 2, pp. 113–132. doi: 10.3367/UFNr.0183.201302a.0113 (In Russ.)

12. Shakirzyanov F. N. Graphene and Photoresistive Effect. *Electricity*. 2011, no. 1, pp. 65–66. (In Russ.)

13. Chigirev P. M. Application of Graphene in Electronics. Nano- and Microsystems Technology. 2011, vol. 127, no. 2, pp. 28–30. (In Russ.)

14. Timofeev V. B., Popov V. I., Nikolaev D. V., Timofeeva T. E., Smagulova S. A. Preparation of Transparent Conductive Films from CVD Graphene by Lamination and Their Characterization. *Nanotechnologies in Russia*. 2017, vol. 12, no 1–2, pp. 49–52. (In Russ.)

15. Tkachev S. V., Buslaeva E. Yu., Naumkin A. V., Kotova S. L., Laure I. V., Gubin S. P. Graphene Obtained by the Graphene Oxide Reduction. *Inorganic Materials*. 2012, vol. 48, no. 8, pp. 909–915. (In Russ.)

16. Rychagov A. Yu., Gubin S. P., Chuprov P. N., Kornilov D. Yu., Karaseva A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A., Tkachev S. V. Electrochemical Reduction and Electric Conductivity of Graphene Oxide Films. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017, vol. 53, no. 7, pp. 813–819. doi: 10.7868/S0424857017070052 (In Russ.)

17. Kornilov D. Yu., Gubin S. P., Chuprov P. N., Rychagov A. Yu., Cheglakov A. V., Karaseva A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A., Tkachev S. V., Kasharina L. A. Reduced Graphene Oxide as a Protective Layer of the Current Collector of a Lithium-Ion Battery. *Russian Journal of Electrochemistry* 2017, vol. 53, no. 6, C. 701–705. doi: 10.7868/S0424857017060081 (In Russ.)
18. Gubin S. P., Rychagov A. Yu., Chuprov P. N., Tkachev S. V., Kornilov D. Yu., Almazova A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A. Supercapacitor Based on Electrochemically Reduced Graphene Oxide. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics]. 2015, vol. 15, no. 2, pp. 57–63. (In Russ.)
19. Tararan A., Zobelli A., Benito A. M., Maser W. K., Stephan O. Revisiting Graphene Oxide Chemistry via Spatially-Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy. *Chemistry of Materials*. 2016, vol. 28, pp. 3741–3748. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00590
20. Dolbin A. V., Khlistuck M. V., Eselson V. B., Gavrilko V. G., Vinnikov N. A., Basnukaeva R. M., Benito A. M. The Effect of the Thermal Reduction on the Kinetics of Low-Temperature 4He Sorption and the Structural Characteristics of Graphene Oxide. *Low Temperature Physics*. 2017, vol. 43, pp. 383–389. doi: 10.1063/1.4979362
21. Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Blanco P., Gonzalez Z., Fernandez-Garcia L., Menendez R. Tuning Graphene Properties by a Multi-Step Thermal Reduction Process. *Carbon*. 2015, vol. 90, pp. 160–163. doi: 10.1016/j.carbon.2015.04.022
22. Slobodian O. M., Lytvyn P. M., Nikolenko A. S., Naseka V. M., Khyzhun O. Y., Vasin A. V., Nazarov A. N. Low-Temperature Reduction of Graphene Oxide: Electrical Conductance and Scanning Kelvin Probe Force Microscopy. *Nanoscale Research Letters*. 2018, vol. 13. doi: 10.1186/s11671-018-2536-z
23. Vijayarangamuthu K., Ahn S., Seo H., Yoon S.-H., Park C.-M., Jeon K.-J. Temporospatial Control of Graphene Wettability. *Advanced Materials*. 2015, vol. 28, iss. 4, pp. 661–667. doi: 10.1002/adma.201503444
24. Qiu Y., Guo F., Hurt R., Kulaots I. Explosive Thermal Reduction of Graphene Oxide-Based Materials: Mechanism and Safety Implications. *Carbon*. 2015, vol. 72, pp. 215–223. doi: 10.1016/j.carbon.2014.02.005
25. Singh R. K., Kumar R., Singh D. P. Graphene Oxide: Strategies for Synthesis, Reduction and Frontier Applications. *RSC Advances*. 2016, vol. 6, pp. 64993–65011. doi: 10.1039/c6ra07626b
26. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007, vol. 143, pp. 47–57. doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052
27. Yang H., Hu H., Wang Y., Yu T. Rapid and Non-Destructive Identification of Graphene Oxide Thickness Using White Light Contrast Spectroscopy. *Carbon*. 2013, vol. 52, pp. 528–534. doi: 10.1016/j.carbon.2012.10.005
28. Ye M., Zhang Z., Zhao Y., Qu L. Graphene Platforms for Smart Energy Generation and Storage. *Joule*. 2018, vol. 2, pp. 245–268. doi: 10.1016/j.joule.2017.11.011
29. Wang R., Qian Y., Li W., Zhu S., Liu F., Guo Y., Chen M., Li Q., Liu L. Performance-Enhanced Activated Carbon Electrodes for Supercapacitors Combining Both Graphene-Modified Current Collectors and Graphene Conductive Additive. *Materials*. 2018, vol. 11, iss. 11, 13 p. doi: 10.3390/ma11050799
30. Prabakar S. J. R., Hwang Y. H., Gyoung E., Dong B., Lee K., Pyo M. Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries. *Carbon*. 2013, vol. 52, pp. 128–136. doi: 10.1016/j.carbon.2012.09.013
31. Wu Z., Parvez K., Feng X., Mullen K. Graphene-Based In-Plane Micro-Supercapacitors with High Power and Energy Densities. *Nature communications*. 2013, no. 4, article number: 2487. doi: 10.1038/ncomms3487
32. El-Kady M., Kaner R. Scalable Fabrication of High-Power Graphene Micro-Supercapacitors for flexible and On-Chip Energy Storage. *Nature communications*. 2013, no. 4, article number: 1475. doi: 10.1038/ncomms2446

Denis Yu. Kornilov – Cand. of Sci. (Engineering) (2008), Head of laboratory of LLC "AkKo Lab". The author of 36 scientific publications. Area of expertise: inorganic chemistry and electrochemistry.

E-mail: kornilovdenis@rambler.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4881-3209>
