

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра фізичної хімії

Кваліфікаційна робота
Ковальського Михайла Юрійовича

**ВПЛИВ ПРИРОДИ ГАЗОВОЇ ФАЗИ НА ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР
ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Фізична хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
к. х. н., доц. Діюк В.Є.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, доктор хімічних наук, професор

“ ____ ” _____ 2021 р.

Фрицький І.О.

Київ – 2021

ЗМІСТ

Вступ	3
Розділ 1. Літературний огляд	4
1.1. Класифікація вуглецевих матеріалів	4
1.2. Виготовлення вуглецевих волокон	5
1.3. Властивості вуглецевих волокон	8
1.4. Модифікування вуглецевих матеріалів	9
1.5. Електричні характеристики флуорованих вуглецевих волокон	16
Розділ 2. Експериментальна частина	21
2.1. Фторування вуглецевих волокон фреонами	22
2.2. Вимірювання електричного опору	22
2.3. Газофазне бромовання та модифікування за допомогою етилендіаміну.	25
Розділ 3. Результати Експерименту та їх обговорення	26
3.1. Фізико-хімічні властивості вуглецевих волокон ВВПАН і ВВБус	26
3.2. Вплив природи газової фази і модифікування поверхні вуглецевих волокон на їх електричний опір	29
3.3. Вплив фізичної адсорбції на електричний опір вуглецевих волокон	36
Висновки:	47
Список використаної літератури	48

Скорочення та умовні позначення

ВМ – вуглецеві матеріали

ВВ – вуглецеві волокна

БАД – біологічно активні добавки

PAN – поліакрилонітрил

CVD – метод хімічного осадження з парової фази

CNTF – вуглецеві нанотрубчасті волокна

ГФВ – гідрофторовулець

ВВПАН – вуглецеве волокно, виготовлене з поліакрилонітрилу

ВВБус – вуглецеве волокно «Бусофіт», виготовлене з віскози

ТО – термоопір

ДТО – диференціальний термоопір

РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

ТГ – термогравіметрія

ДТГ – диференціальна термогравіметрія

АВВ – активовані вуглецеві волокна

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

ЕРС – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

Еп – етилендіамін

Вступ

Серед різноманіття сучасних матеріалів, одне з перших місць по універсальності, технологічності та перспективності використання посідають вуглецеві матеріали (ВМ). Останні дослідження таких алотропних форм вуглецю як карбіни, фулерени, нанотрубки, графени дуже сильно вплинули на їх використання та підвищило інтерес у всьому світі до ВМ. Розвинена поверхня, високі механічні характеристики, здатність до модифікування хімічного складу поверхні – все це обумовлює їх популярність та актуальність. Що до універсальності - цю характеристику ілюструє широке коло використання ВМ у різноманітних технологіях та виробництві: екологія (вугільні адсорбенти у складі фільтруючих систем), харчова промисловість (високочисті ВМ у складі БАД), аграрний сектор, медицина – всі вони використовують ВМ у своїх процесах та дослідженнях.

Широта застосування вуглецевих матеріалів пояснюється також різноманітними способами їх модифікування. Введення на поверхню, або в об'єм ВМ різних хімічних груп, змінює їх механічні, термічні, електричні та звісно ж хімічні властивості. Це обумовило вибір даної теми дипломної роботи.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Класифікація вуглецевих матеріалів

Вуглець може існувати в різних структурних формах (алотропних модифікаціях). Наявність різних алотропних модифікацій вуглецю найпростіше пояснити з використанням поняття гібридизації. Згідно з поняттям гібридизації, взаємодія (суперпозиція) різних, але близьких за енергією, орбіталей призводить до виникнення нових однакових (гібридних) орбіталей. Взаємодія s -орбіталі вуглецю з різною кількістю його p -орбіталей приводить до виникнення гібридних sp^3 , sp^2 і sp -орбіталей. Наведені варіанти гібридизації відрізняються просторовим розташуванням орбіталей атома вуглецю; їх можна використати для класифікації форм вуглецю, як природного так і синтетичного, вони є основою трьох основних алотропних модифікацій вуглецю алмазу, графіту і карбіну.

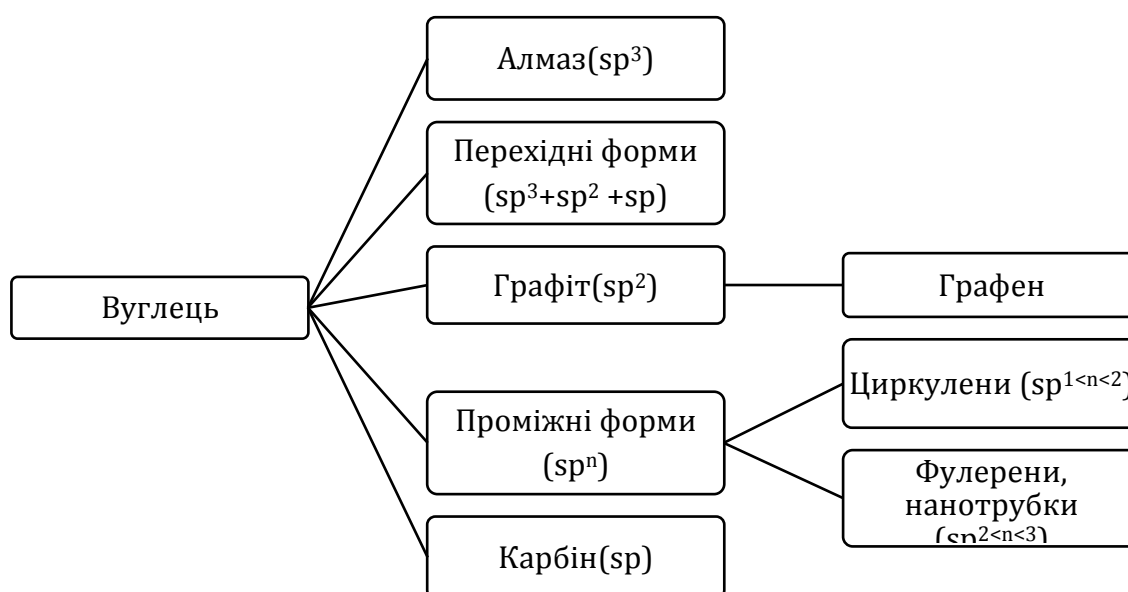


Рис.1.1 Класифікація алотропних форм вуглецю.

Окрім цих модифікацій, вуглець у природі може існувати у вигляді фулеренів, які в останній час відносять до четвертої алотропної модифікації вуглецю. Найбільш поширеними природними вуглецевими матеріалами (ВМ) є кристалічні форми вуглецю – алмаз (sp^3 -зв'язки) і графіт (sp^2 -зв'язки).

Найбільший практичний інтерес представляють перехідні форми вуглецю, саме до таких відноситься матеріал, що використовували для досліджень. В залежності від способу отримання вони поділяються на:

- активоване вугілля
- сажа
- піровуглець
- скловуглець
- вуглецеві волокна
- каталітичний філаментарний вуглець
- вуглець-вуглецеві композитні матеріали

1.2. Виготовлення вуглецевих волокон

Для одержання вуглецевих волокон (ВВ) полімерній масі надають необхідну форму (операція формування). Це відбувається шляхом продавлювання через отвори фільтри з поступовим витягуванням. У результаті цієї процедури (екструзії) отримують полімерні волокна, структурні елементи яких замість спіральної або глобулярних форми набувають форму фібрил – ниткоподібних утворень, довжина яких більш ніж на порядок перевищує їх діаметр. Отримані волокна стабілізують обробкою окисниками, що спричинює їх перехід у неплавку форму. Подальше формування відбувається у твердій фазі, що перешкоджає отриманню ідеальної графітової структури.

Наступним етапом одержання вуглецевого волокна є піроліз – при температурі більше 400°C . В ході його видаляються низькомолекулярні

продукти деструкції і утворюються зшиті і циклічні структури. Умови підбираються так, щоб температура обробки не перевищувала температуру розм'якшення волокна. Це дозволяє зберегти орієнтовану фібрилярну будову і форму волокна. На наступних стадіях високотемпературної обробки – карбонізації при 800-1500°C і графітізації при 1500-3000°C, що супроводжуються видаленням водню і гетероатомів у вигляді летючих сполук, відбувається остаточне формування вуглецевих волокон.

Найбільш популярним та розповсюдженим матеріалом-попередником для виготовлення вуглецевих волокон є поліакрилонітрил(близько 90%). Серед решти матеріалів виділяються Rayon-based ВВ та волокна, виготовлені на основі нафтового пеку. Точний склад кожного матеріалу-попередника варіюється від одного виробника до іншого і, як правило, вважається комерційною таємницею. В процесі виробництва також використовуються різноманітні гази та рідини. Деякі з них призначені для взаємодії з волокном для досягнення певного ефекту. Інші матеріали запобігають стороннім та небажаним реакціям [1].

Процес виробництва ВВ із поліакрилонітрилу

Акрилонітрил у вигляді порошку змішується з іншою речовиною, такою як метилакрилат (або метилметакрилат). Реакція полімеризації відбувається у розчині (суспензії), у присутності каталізатору. Отриманий полімер переводять у волокнистий стан декількома способами: змішуючи його з коагулянтами, пропускають через отвори у хімічну ванну, де він твердне у волокна. Інший спосіб полягає у пропусканні нагрітого полімеру через отвори у спеціальну камеру де випаровуються розчинники, залишаючи після себе тверде волокно. Процес формування волокон дуже важливий – саме під час нього утворюється внутрішня атомна структура волокна.

Наступний крок – промивання і розтягування волокон до потрібного діаметру. Під час витягування молекули вирівнюються вздовж волокна що створює необхідну основу для подальшої обробки, а саме – стабілізації. Перед тим як волокна карбонізувати, потрібно змінити лінійний зв'язок між атомами у більш термостійкий – сходинковий. Бажаний результат досягається нагріванням волокон на повітрі до 200-300°C протягом 30-120 хвилин. Реагуючи з киснем повітря всередині волокон відбувається перетворення структури атомного зв'язку. На цьому етапі потрібен дуже ретельний контроль температури через те, що сама реакція екзотермічна. Існують декілька варіантів виконання процедури стабілізації – волокна можуть витягуватись через ряд нагрітих камер, або проходити через гарячі валики і шари сипучих матеріалів, що утримуються в підвішеному стані потоком гарячого повітря. Також можуть використовуватись домішки газів що прискорюють процес хімічної стабілізації.

Після закінчення стабілізації волокна нагрівають до температури 1000-3000 ° C протягом декількох хвилин у печі, наповненій газовою сумішшю, що не містить кисню. Цей процес називається карбонізацією. По мірі нагрівання волокна втрачають гетероатоми у вигляді аміаку, азоту, водню, також вуглець у вигляді оксидів, та воду. По мірі витіснення надлишкової матерії вуглецевий скелет утворює щільно зв'язані кристали що розташовані паралельно довгій вісі волокна.

Подальша обробка ВВ буде залежати від цільового використання. Сама по собі поверхня волокон погано зв'язується з епоксидними та іншими матеріалами, що використовуються в композиційних матеріалах. Щоб надати волокнам кращих зв'язуючих властивостей, їх поверхня злегка окиснюється. Крім хімічного модифікування, цей процес також протравлює та шорстить поверхню для кращих механічних властивостей. Окиснення проводиться обробкою такими газами як повітря, вуглекислий газ або озон; або в різних рідинах – гіпохлорид натрію або азотна кислота.

Волокна можуть бути покриті електролітичним методом, різноманітними провідниками. Щоб захистити волокна механічно -- наносять покриття: епоксиди, поліестери, нейлони, уретани [2].

1.3. Властивості вуглецевих волокон

Розберемо детальніше термічні та електричні властивості вуглецевих волокон.

Повздовжня теплопровідність вуглецевих волокон на основі PAN безпосередньо зв'язана з концентрацією точкових дефектів, вакансій, міжвузлових атомів і домішок, із досконалістю кристала. З підвищенням температури карбонізації концентрація точкових дефектів зменшується, досконалість кристалів збільшується, що призводить до покращеної теплопровідності. Добре відомо, що теплопровідність вуглецевого волокна відбувається за рахунок електронного та фононного вкладів. У роботі [3] досліджували ефект збільшення температури карбонізації вуглецевого волокна на основі ПАН з 1500 до 2100 ° С, що призвело до збільшення теплопровідності з 20,2 до 69,3 Вт/(м·К). У роботі [4] досліджували теплопровідність вуглецевих волокон, вирощених методом хімічного осадження з парової фази (CVD), і виявили, що теплопровідність при кімнатній температурі збільшилася з 35 до 1950 Вт/(м·К) після термообробки при 3000 С. Раманівські спектри цих волокон (вирощених за методом CVD) вказали на більш високий рівень графітоподібної структури.

Комерційно доступні вуглецеві волокна на основі PAN мають теплопровідність при кімнатній температурі в діапазоні від 5 до 156 Вт/(м·К), тоді як вуглецеві волокна на основі пеку мають теплопровідність при кімнатній температурі від 26 до 800 Вт/(м·К). Теплопровідність вуглецевого волокна на основі ПАН і пеку збільшується зі збільшенням модуля пружності. Значення електропровідності при кімнатній

температурі для наявних у продажу вуглецевих волокон на основі ПАН і пеку з типовими значеннями в діапазоні 104-105 Ом/м. Як правило, електропровідність вуглецевих волокон на основі ПАН і пеку залежить від модуля пружності. У міру покращення орієнтації кристалітів збільшується і модуль пружності. Покращена орієнтація забезпечує більшу рухливість електронів уздовж осі волокна, що призводить до поліпшеної електропровідності. Однак електропровідність може бути зменшена через наявність дефектів, таких як границі зерен, дислокації і точкові дефекти, які збільшують локальний електричний опір. Саме з цієї причини кристалічна досконалість всередині волокна грає вирішальну роль в перенесенні електронів.

1.4. Модифікування вуглецевих матеріалів

1.4.1. Бромовання вуглецевих матеріалів

Серед всіх методів модифікування вуглецевих матеріалів вирізняється бромовання. Для цього методу розроблено ефективні підходи введення атомів галогену на поверхню різноманітних вуглецевих матеріалів. Серед них: синтез у газовій, рідкій фазах, електрохімічне бромовання) [5-8]. Бромовання є зручним методом одержання хімічно активних ВМ для подальшого модифікування іншими гетероатомами. Також, причинами згідно яких ВМ слід бромувати – це підвищення термічної стійкості та вплив на електричну провідність. Вкупі з простотою отримання це привертає увагу до питання практичного застосування таких модифікованих ВМ.

При дослідженні модифікування за постійної температури, за швидкого бромованням без та з нагрівом, було встановлено, що підвищення температури приводить до покращення хемосорбції броду. Зазвичай хемосорбований бром слабо реакційно здатний, але існує чітка різниця

використанні газо- рідкофазного модифікування максимальне поглинання парів було близько 20% і не залежало від температури. У роботі [13] були виміряні такі властивості як електропровідність, магнітоопір, коефіцієнт Холла. Це дозволило оцінити рухливість і концентрацію носіїв заряду і переносу заряду.

1.4.2. Амінування вуглецевих матеріалів

Як ми зазначали раніше N-вмісні ВМ можуть отримувати з вже бромованих ВМ або через взаємодію вугілля окисненої форми з синильною кислотою, аміаком, діазометаном, етилендіаміном.

Для дослідження поглинання вуглекислого газу, який є основним чинником парникового ефекту на Землі, поверхню вуглецевих матеріалів модифікують за допомогою меланіну, сечовини, різноманітними силанами. І хоча питома площа поверхні зменшується при модифікування аліфатичними амінами, функціоналізація такими групами сприяє адсорбції CO₂, порівняно з вихідними ВМ [14].

Інший варіант модифікування пов'язаний з обробкою матеріалу азотною кислотою. Подальше відновлення поверхні за допомогою системи Fe/HCl веде до утворення аміногруп на місці нітро груп [15]. Однак таке амінування супроводжується побічними продуктами – наприклад утворення оксигеновмісних груп.

1.4.3. Фторування вуглецевих матеріалів

Багато досліджень присвячено модифікуванню поверхні, для поліпшення властивостей вуглецевих матеріалів. Можливі способи модифікування поверхні вуглецевих матеріалів включають анодування, обробку плазмою та рідко- та газофазного окиснення. За останні роки поверхневе фторування вуглецевих матеріалів викликало значний інтерес, оскільки фторування істотно змінює хімічні та електричні властивості поверхні вуглецевих матеріалів. Найважливішою властивістю зв'язку C-F є те, що

він може бути як ковалентної, так і іонної природи. Експериментальні дані демонструють, що графіт, інтеркальований з F (CF_x , $x < 0,2$), зв'язки C-F іонної природи, має надзвичайно високу електропровідність (близьку до тієї, що спостерігається для металів, наприклад, 2105 S/cm) [16,17]. Для високих концентрацій F транспортні властивості сполук CF_x зменшуються внаслідок утворення ковалентних зв'язків між атомами C і F. У той час як провідність матеріалу зменшується, інші фізико-хімічні властивості також змінюються. Отже, природа зв'язку C-F, а також фізичні та хімічні властивості можуть бути основою для глибокого вивчення фторованих вуглецевих матеріалів.

Пряме фторування вуглецевих матеріалів

Пряме фторування – один із методів модифікування, що застосовується на поверхнях різних матеріалів. У реакції фторування можуть використовуватися різноманітні гази, включаючи або фтор з різними домішками, розведені суміші фтору та азоту, аргон або гелій використовуються для контролю введення функціональних груп на поверхню вуглецю. Фтор і фторвмісні гази мають високу реакційну здатність і можуть легко реагувати з поверхнею вуглецю при кімнатній температурі без каталізатора [18]. Спочатку пряме фторування в основному застосовувалось для модифікування поверхні полімерів [19], але потім це використали і для поверхневої обробки різних вуглецевих матеріалів [20].

Хімічний склад та структура фторованих вуглецевих матеріалів залежать від структури та характеристик вихідного матеріалу та умов фторування, таких як температура, час реакції, тиск та склад газоподібних реагентів [21-24]. У випадку вуглецевих волокон пряме фторування застосовувалось для поліпшення змочуваності їх поверхні. Однак оксифторування із застосуванням фторооксигенових сумішей виявилось

привабливим методом підвищення гідрофільності поверхонь вуглецевих волокон. Стехіометрія фторованих вуглецевих волокон та умови прямого фторування наведені на рис.1.1. Ступінь фторування залежить від природи волокон та впливу різних фізичних властивостей, таких як метод фторування шару.

Carbon Fiber	Reaction Gas	Reaction Time	Reaction Temperature (°C)	CF _x	Analytic Method	References	
PAN and mesophase pitch-based carbon fiber	F ₂ and N ₂	3–24 h	406	CF _{0.25–1.1}	Gravimetrically	[38]	
PAN-based carbon fiber	F ₂	First step: 1 h	First step: 25	CF _{0.1}	XPS	[39]	
		Second step: 2 h	Second step: 100				
	F ₂ –HF (9:1) F ₂ –N ₂ (1:9)	24 h	200 380	CF _{0.16} CF _{1.82} CF _{1.54} CF _{1.75} CF _{1.6}			
PAN-based carbon fiber	F ₂ –HF	1 h	Room temperature	CF _{0.013}	XPS	[41]	
		5 h		CF _{0.043}			
		9 days		CF _{0.1}			
PAN-based carbon fiber	ClF ₃	60 h	25	CF _{0.55}	XPS	[18]	
		F ₂ and O ₂ (1:1) 5 kPa	30 min	25			CF _{0.275}
		F ₂ and O ₂ (1:1) 80 kPa	60 min	25			CF _{0.316}
		30 min	25	CF _{0.2}			

PAN, polyacrylonitrile; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy.

Рис.1.2 Стехіометрія фторованих ВВ, одержаних методом прямого фторування [65]

Більший вміст інтеркальованого фтору можна отримати, використовуючи або покращену графітову структуру, або більш екстенсивну обробку фтором при вищих температурах і тиску [25]. Реакції фтору та графіту у температурному діапазоні між 100 ° С та 300 ° С заважає утворення ковалентних зв'язків С-Ф на зовнішній поверхні, що перешкоджає міграції фтору у міжпланарний простір і, отже, подальшому фторуванню[26].

Повідомлялось, що ВВ на основі поліакрилонітрилу (PAN) або на основі мезофазної смоли готували в потоці газової суміші азоту та фтору при температурі 406 ° С та нормальному тиску. Парціальний тиск фтору

підтримувався постійним на рівні приблизно 80 тор. Композиції CF_x з x в діапазоні від 0,25 до 1,1 отримували, змінюючи час реакції від 3 до 24 год [27]. За даними [28], при фторуванні волокон перебігає дві реакції – реакція, що веде до утворення твердого фторованого продукту, і паралельна реакція “горіння”, що веде до утворення газоподібних фторидів, таких як CF_4 та C_2F_6 , тобто видалення вуглецю з волокон.

Вуглецеві волокна можуть бути фторовані сумішшю F_2 -HF або ClF_3 [29,30]. Поверхня вуглецевих волокон на основі PAN, оброблених сумішшю F_2 -HF, демонструє найвищий ступінь фторування приблизно при 60% та співвідношення C/F в межах 1,5-1,8. Згідно з результатами Bismarck та співавт., кількість фтору на поверхні після фторування лише газом F_2 була дуже подібною до кількості, одержаної при фторуванні ClF_3 . Цей результат вказує на те, що фторування ClF_3 може проникати в глибші ділянки волокна, а не лише на поверхню [30].

У роботах [31,32] повідомлялось про фторування та оксифторування вуглецевих волокон на основі PAN. Волокна оброблені сумішами F_2/O_2 показали більш високе значення вмісту фтору приблизно на 60% та співвідношення C/F півтора відсотки. Літа інші повідомляли, що як співвідношення F/C, та співвідношення O/C збільшувались зі подовженням часу оксифторування при загальному тиску 5 кПа. Однак співвідношення фтор/вуглець зменшувалось із збільшенням загального тиску. Цей результат вказує на те, що фтор і кисень легко вводяться у зразок навіть за низького тиску протягом короткого періоду часу при кімнатній температурі [33].

Фторування вуглецевих матеріалів плазмою

Обробка фторовмісною плазмою може легко змінити змочуваність поверхні графіту, утворюючи істотно гідрофобні поверхні фторованого графіту, $(CF)_n$, $(C_2F)_n$ [34,35]. Взаємодія плазми, утвореної фторованими

мономерами, такими як CF_4 , C_2F_6 і SF_6 , з полімерами призводить до фторування обробленої поверхні.

Існує два типи фторування плазмою: обробка плазмою низького тиску та фторування при атмосферному тиску. Фторування плазмою низького тиску застосовується у промисловості для модифікування поверхні та функціоналізації різних типів поверхонь [36-40]. Недоліком обробки плазмою низького тиску є те, що вона вимагає добре розробленої системи, яка включає вакуумні насоси, а також герметичне обладнання. Тому обробку плазмою низького тиску часто застосовують лише в періодичних процесах, враховуючи, що розмір реакторної камери обмежений через капітальні та експлуатаційні витрати [41]. Таким чином, деякі дослідники розробили процедуру фторування при атмосферному тиску [41,42], яка дозволяє вводити невелику кількість фторвмісних функціональних груп на поверхні вуглецевих волокон. Прилади по обробці такою плазмою, генерують і підтримують стабільну плазму при атмосферному тиску таким чином, що це дозволяє здійснювати безперервну обробку поверхні [43,44].

Атмосферна плазма що застосовується у випадку постійної обробки вуглецевих волокон. SF_6 є чудовим фторуючим агентом для фторування плазми низького тиску завдяки високому вмісту фтору [45]. Неможливо було створити стійкий струмінь атмосферної плазми, використовуючи лише SF_6 (або будь-які інші важкі фторвмісні види газу); отже, потрібно було розбавляти фторвмісний газ. Якгази-носії використовують азот, водень, гелій та аргон [46], як вже досліджені. В атмосферній плазмі плазмовий струмінь генерували іонізуючими сумішами вихідних газів SF_6 або хлордифторметану (CHClF_2), розведених інертними газами [41,47,48]. Встановлено, що вміст фтору в поверхневих атмосферних плазмових фторованих вуглецевих волокнах залежить від залишкового часу волокон у плазмовому середовищі (рис 1.4). Крім того, безперервне атмосферне фторування плазмою було більш ефективним при багаторазовому впливі

на волокна струменів плазми, тобто можна було досягти більш високого ступеню поверхневого фторування [42]. Стехіометрія фторованих плазмою CNTF та умови фторування плазми наведені на рис 1.3.

Carbon Fiber	Method	Plasma Source	Reaction Time (min)	Reaction Temperature (°C)	F (at. %)	Analytic Method	References
PAN-based carbon fiber	Atmospheric plasma	N ₂ + CHClF ₂	1–8	Room temperature	1.1–1.5	XPS	[64]
PAN-based carbon fiber	Atmospheric plasma	N ₂ + CHClF ₂	0.8–4	Room temperature	2.9–4.9	XPS	[52]

PAN, polyacrylonitrile; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy.

Рис.1.3 Стехіометрія флуорованих ВВ модифікованих методом фторування плазмою [65]

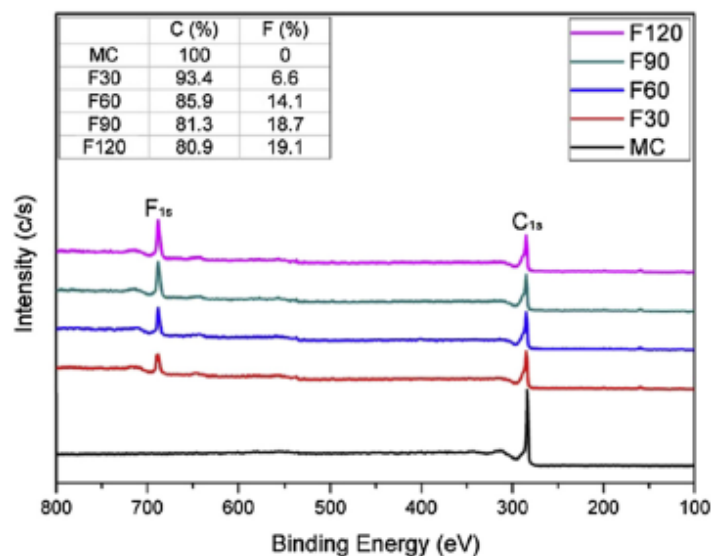


Рис.1.4 РФЕ-спектри вуглецевих нанотрубок, оброблених фторовмісною плазмою протягом 0, 30, 60,90, та 120 секунд [65]

1.5. Електричні характеристики флуорованих вуглецевих волокон

У фторованих вуглецевих волокнах електропровідність змінюється відповідно до типу зв'язку С-Ф, а не лише ступеню фторування. Зміни провідності були пов'язані із зміною р-електронної системи вуглецевих волокон. Такі зміни в системі р-електронів можуть бути пов'язані з

інтеркаляцією фтору. Утворення фтористого графіту призводить до значного зниження провідності [49].

У роботі [30] повідомили про зміни провідності у фторованих вуглецевих волокнах, одержаних різними методами фторування. Як показано на рис. 1.5, незначне фторування збільшує провідність, тоді як вищі ступені фторування пов'язані з меншою провідністю. Жорсткі умови фторування (з використанням ClF або HF-F_2) призводять до фторування не тільки поверхні, але і об'ємної фази вуглецевих волокон. У цьому випадку стан sp^2 вуглецевих шарів, що генерують р-електронну систему, змінюється на стан sp^3 (фтористий графіт), і провідність значно зменшується. Більше того, навіть якщо проводиться фторування одним методом, структура sp^2 матриці може змінюватися залежно від типу вуглецевих волокон, а також можуть спостерігатися зміни в провідності.

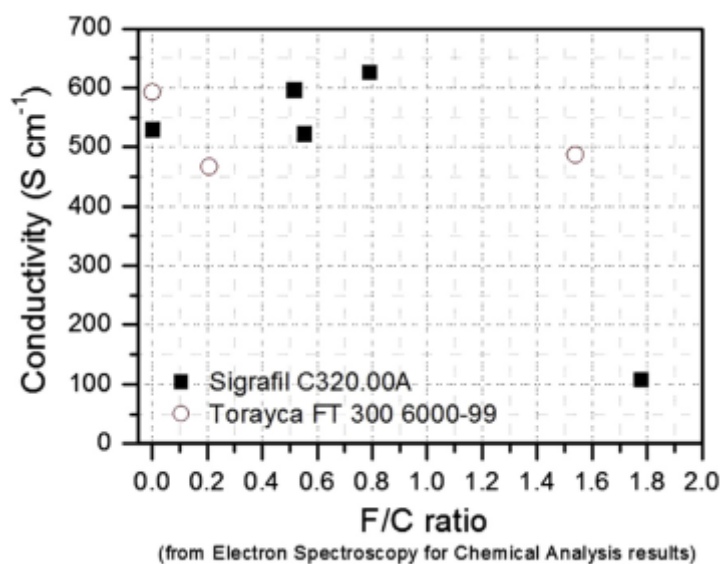


Рис.1.5 Зміна провідності фторованих вуглецевих волокон на основі PAN з різним вмістом фтору. Результати отримані за допомогою електронної спектроскопії для хімічного аналізу [65]

У роботі [50] повідомлялось, що зміни провідності фторованих вуглецевих волокон набувають різних аспектів залежно від типу

вуглецевих волокон: стандартний модуль T300 на основі PAN або високоміцний на розтягування та безпосередньо фторований T700. Провідність фторованих волокон T300 зменшилась до 8%, тоді як провідність фторованих волокон T700 зростає, як показано на рис. 1.6. Збільшення електропровідності, що спостерігається для фторованих волокон T700, можна пояснити інтеркаляцією фтору у вуглецеві волокна [51]. Зниження провідності фторованих волокон T300 свідчить про утворення ковалентних зв'язків C-F, що відповідає результатам, отриманим у [52,53].

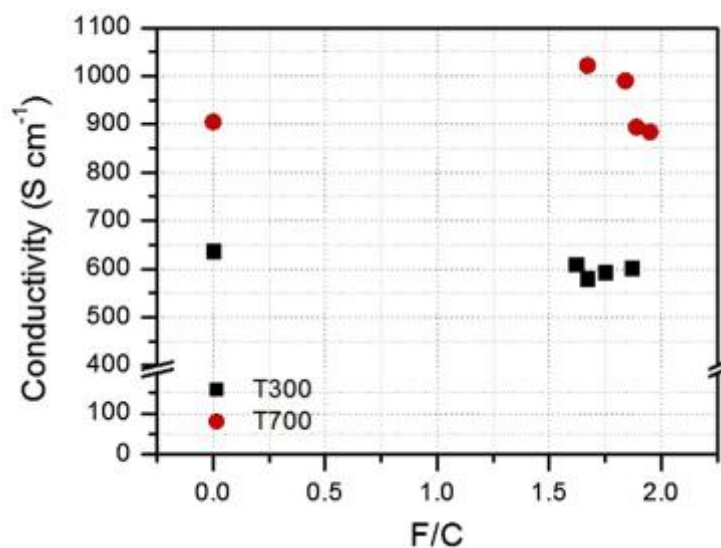


Рис.1.6 Провідність фторованих ВВ на основі PAN різного виду [65]

У випадку фторованих вуглецевих волокон на основі PAN, які обробляли фторуванням за атмосферного тиску із використанням іонізованого CHClF_2 , розведеного N_2 , лише незначно впливало на провідність вуглецевих волокон. Незначне збільшення середньої провідності волокон спостерігали після фторування плазмою протягом 8 хв. за атмосферного тиску [41] (рис. 1.7).

Ці результати можна пояснити підвищеною провідністю внаслідок більш сприятливої графітової структури що формується, завдяки фторуванню плазмою. Протягом першої хвилини модифікування поверхні

реакційноздатний та іонізований газ починає розпушувати поверхню вуглецевого волокна, що завдало їй значної шкоди. Однак із збільшенням часу обробки плазмою структура ставала більш упорядкованою, що зменшувало внесок d-моду, як показано на рис. 1.8 [41].

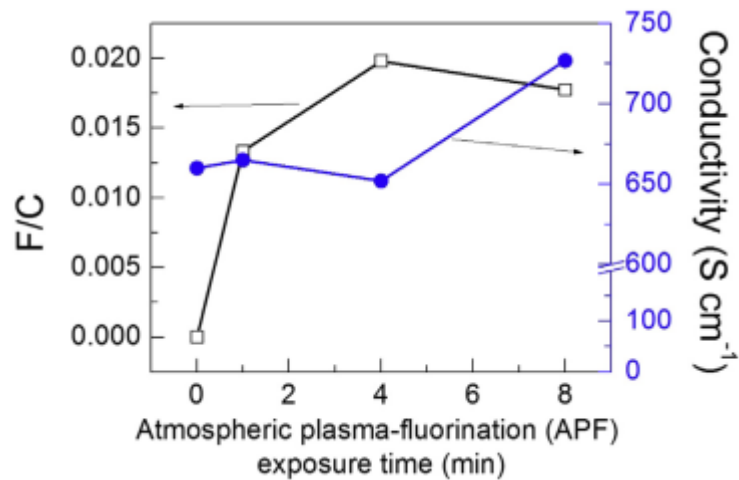


Рис.1.7 Співвідношення F/C та провідність ВВ на основі PAN фторованих за допомогою плазми [65].

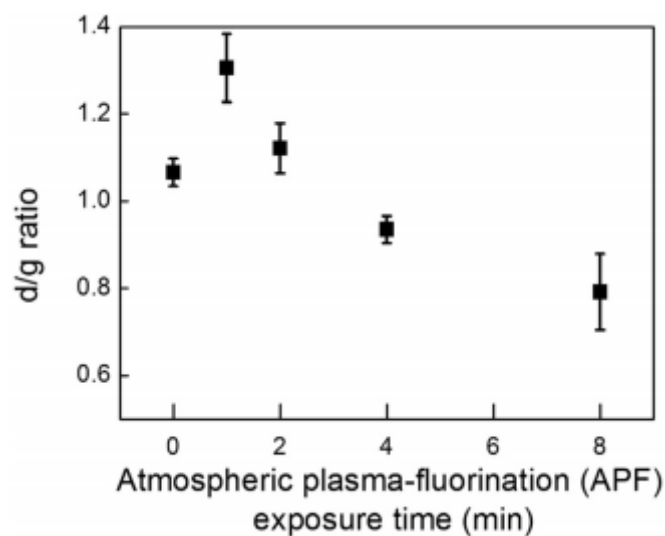


Рис.1.8 Співвідношення деформаційного та кристалічного режимів як функція часу впливу атмосферної плазми на ВВ [41].

У статті [33] повідомлялось про зміни в провідності оксифторованих вуглецевих волокон; провідність оксифторованих вуглецевих волокон була в 1,8 рази вищою, ніж провідність оригінальних волокон за кімнатної

температури, як показано на рис. 1.9. Ця підвищена провідність, ймовірно виникає внаслідок того, що оксифторування змінює лише поверхню вуглецевих волокон. Фторовмісні групи можуть бути вбудовані в графенові шари вуглецевих волокон при кімнатній температурі; високоякісний графіт може мати високу електропровідність, наприклад, близьку до металеві [54].

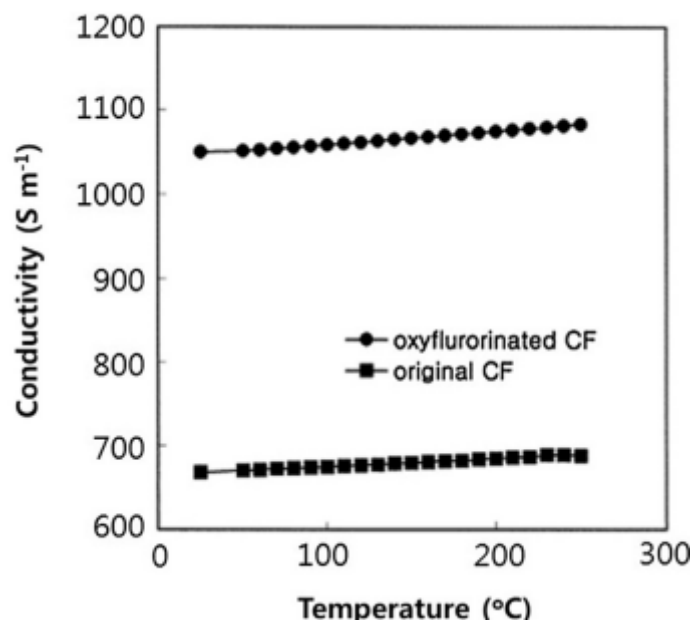


Рис.1.9 Температурна залежність електричної провідності для оригінальних та оксифторованих ВВ [33].

Отже, фторування може бути використано для модифікування вуглецевих волокон для біосенсорних матеріалів для поліпшення їх електричних властивостей. У роботі [55,56] повідомлялось, що волокна з активованого вугілля на основі PAN (із вбудованим ВНТ) та волокна з активованого вугілля на основі смоли, що використовуються в якості біосенсорних електродних матеріалів, були модифіковані шляхом оксифторування.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідні реактиви і матеріали

У цьому дослідженні використовували вуглецеві волокна двох типів та вуглецеву нитку TORAYCA® T700G 12K CF, яка слугувала подовжувачем. Волокна першого типу одержані шляхом карбонізації та графітизації волокнистого матеріалу – поліакрилонітрилу і позначені як ВВПАН. Вони мають високу міцність на розрив і демонструють відносно низький електричний опір. Як правило, волокна такого типу мають низьку хімічну активність, що забезпечує невелику похибку вимірювання під час тестування. Цей матеріал після термічної обробки (400-500 °С, аргон) має значне значення питомої поверхні близько 1100 м²/г [57]. Другий зразок є вуглецевим волокном марки «Бусофіт», що виробляється на ОАО «Світлогорск Хімволокно» (Білорусь) (позначено як ВВБус). Сировиною для виготовлення ВВБус є віскозні нитки, які карбонізують при 600 °С і активують водяною парою при 870 °С. Дане вуглецеве волокно має високу питому поверхню (1380 м²/г) і значний електричний опір.

Перед дослідженнями відокремлювали зразок ВВПАН або ВВБус (довжиною близько 8 см) від згаданої вуглецевої тканини та дегазували її при температурі 200 °С для усунення вологи та летких домішок.

Аргон (Ar, 99,95 об.%) використовували як інертне середовище та газ-носіє. Його очищали, пропускаючи через нагрітий поглинач з металевим магнієм та скруббер з лугом, щоб очистити від слідів кисню і води. Для процесу обробки було обрано два комерційні фторвмісні гази, а саме Arkema 1,1,1,2-тетрафторетан (R-134a) та А-газ пентафторетан (R-125). Кожен газовий потік регулювали таким чином, щоб відношення газа-носія до фторуєчого реагенту становило 1:1; загальна швидкість потоку становила 50 мл / хв.

2.1. Фторування вуглецевих волокон фреонами

Для визначення впливу прищеплених галогенів на властивості волокна, ВВПАН обробляли потоком газу ГФВ при 400, 500, 600, 700 та 800 ° С в тій самій установці. Під час цієї обробки набір термопар контролював температуру реактора. Температури печі та реактора показали хорошу лінійну кореляцію у всьому досліджуваному діапазоні температур. Загальна швидкість потоку газів ГФВ через реактор становила 50 мл/хв.

Під час типового експерименту невелику порцію 0,5 г ВВПАН поміщали в середину реактора, заповненого сумішшю аргон/ГФВ, а потім реактор нагрівали зі швидкістю 10 °С/хв до заданої температури і витримували при цій температурі протягом 30 хв. Під час фторування ВВПАН обома ГФВ спостерігалось виділення фтористого водню при температурі вище 500 ° С. Крім того, в більшості випадків також випаровувалася невелика кількість води.

2.2. Вимірювання електричного опору

Відокремлену нанопористу нитку активованого волокна (ВВПАН) намотували на алундовий стрижень (діаметром 6 мм, довжиною 5 см), а кінці ниток фіксували вузлом і подовжували за допомогою дротових проводів TORAYCA®. Сконструйований кондуктометричний елемент поміщали всередину алундової трубки (довжина 30 см, внутрішній діаметр 15 мм), тоді як дротові канати, що виходили з кінців трубки, були закриті фторованим еластомером VITON®. Кінці дротових каналів були запресовані в провід для забезпечення надійного та стабільного електричного контакту з вимірювальним пристроєм.

Далі, алундову трубку, надалі позначену як реактор, поміщали в трубчасту піч, керовану термопарою типу К. Температуру печі в центрі

зони нагрівання програмували за допомогою терморегулятора TRP-09TP, переданого на персональний комп'ютер через інтерфейс RS-485. Реєстрацію параметрів напруги навантаження проводили за допомогою лабораторного джерела постійного струму (B5-43A, Росія) та USB-мультиметра (UT61C, UNI-T Group Ltd., Гонконг).

Для контролю стабільності вимірювань з точністю до 0,1% ми використовували калібрування за допомогою резисторів Hitano® MFR. Мультиметр зареєстрував напругу навантаження і записував дані на портативний комп'ютер за допомогою програм реєстрації даних UNI-T.

Вимірювання в електричному колі (рис. 2.1) проводили у режимі вольтметра-мультиметра при постійній напрузі джерела живлення (U_{power}) в 650 мВ.

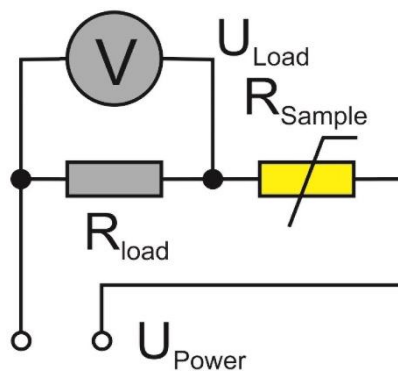


Рис.2.1 Схема електричного кола

Чисельні значення електричного опору (R_{Sample}) оцінювали за законом Ома, виходячи з вимірної напруги навантаження:

$$R_{\text{Sample}} = R_{\text{Load}} \times (U_{\text{Power}} - U_{\text{Load}}) / U_{\text{Load}}$$

Під час вимірювань було записано два параметри - температуру печі та напругу навантаження. Температуру всередині реактора визначали за допомогою окремого термокалібрування, яке проводили за допомогою другої термопари, розміщеної посередині реактора, і шляхом порівняння температури всередині реактора з температурою печі. Вимірювання напруги навантаження проводили для чотирьох наступних режимів: під

час витіснення аргоном повітря з реактора при кімнатній температурі; при подачі фторуючого реагенту в реактор, наповнений аргоном, при 20 °С; і, щонайменше, під час програмованого нагрівання реактора, наповненого аргоном, та сумішшю аргону/фторуючого газу.

Припускаємо, що в першому режимі відбувалась десорбція компонентів повітря, наприклад, кисню та вуглекислого газу, та поступова десорбція води. У другому режимі ми спостерігали фізичну сорбцію ГФВ. У третьому режимі реєстрували розкладання кисневмісних груп та десорбцію виділених газів CO/CO₂ з поверхні ВВПАН, а в четвертому режимі, після досягнення певної температури, відбувалась хімічна взаємодія ГФВ з вуглецевою матрицею ВВПАН. Під час вимірювань величину електричного опору R ВВПАН беруть з різниці між електричним опором, виміряним у фторному середовищі та інертному, як функції температури; R₀ - електричний опір ВВПАН при даній температурі в аргоні. Вимірні дані R/R₀ були побудовані на графіку щодо підвищення температури і представлені у вигляді кривих залежності опору від температури (ТО) та похідної опору по температурі від температури (ДТО).

Щоб відрізнити фізичну адсорбцію від хемосорбції, енергію зв'язків між твердою вуглецевою матрицею та ГФВ було знайдено за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Спектри фотоелектронних досліджень промитих та сухих ВВПАН реєстрували за допомогою спектрометра Kratos Axis (Al K_α, hv = 1486,7 eV).

Для зображення топографії поверхні був використаний скануючий електронний мікроскоп Jeol JSM 6060LA. Зображення отримані за допомогою електронної спектроскопії з високою роздільною здатністю реєстрували на мікроскопі JEM-2100F, що працював при напрузі 200 кВ.

Термічний аналіз ВВПАН проводили за допомогою гравіметричного вимірювального приладу на основі аналітичних ваг Sartorius Quintix 124-

10R. Втрата маси зразка в чистому потоці аргону реєструвалася як функція температури від швидкості нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ [14]. Результатами таких вимірювань були термогравіметричні (ТГ) та диференціальні термогравіметричні (ДТГ) криві. Хімічний аналіз проводили, як повідомляється в [58, 59], для зразків ВВПАН, оброблених ГФВ в ізотермічних умовах. Адсорбцію/десорбцію азоту вимірювали до 1 атм при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ за допомогою порозиметра Tristar Micromeritics, детальніше див. у [60].

2.3. Газофазне бромовання та модифікування за допомогою етилендіаміну.

Для функціоналізації поверхні ВВ було проведено газофазне бромовання. Для видалення фізично сорбованої води з поверхні зразки ВВ продували аргонем при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом години. Бромовання ВВ проводилось парою Br_2 в потоці аргону зі швидкістю $50\text{ мл}/\text{хв}$ при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Концентрація броду в потоці складала $1,1\text{ ммоль}/\text{л}$ і досягалася насиченням Ar парою броду при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Частину волокон відбирали, та проводили їх модифікування етилендіаміном (En). До зразків додавали En, поміщали у скляну ємкість, яка знаходилась всередині сталевого автоклаву. Автоклав нагрівали до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом двох годин, контролюючи температуру за допомогою термопари. Після вилучення зразків їх промивали дистильованою водою, $0,1\text{ M}$ розчином HCl , $0,1\text{ M}$ розчином NaHCO_3 , та метанолом, для видалення надлишкового En.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Фізико-хімічні властивості вуглецевих волокон ВВБус і ВВПАН

Морфологію поверхні, макроструктуру та хімічний склад зразків ВВБус і ВВПАН вивчали з використанням методів скануючої електронної мікроскопії (SEM) і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS). На рис. 3.1 наведено мікрофотографії ВВБус і ВВПАН.

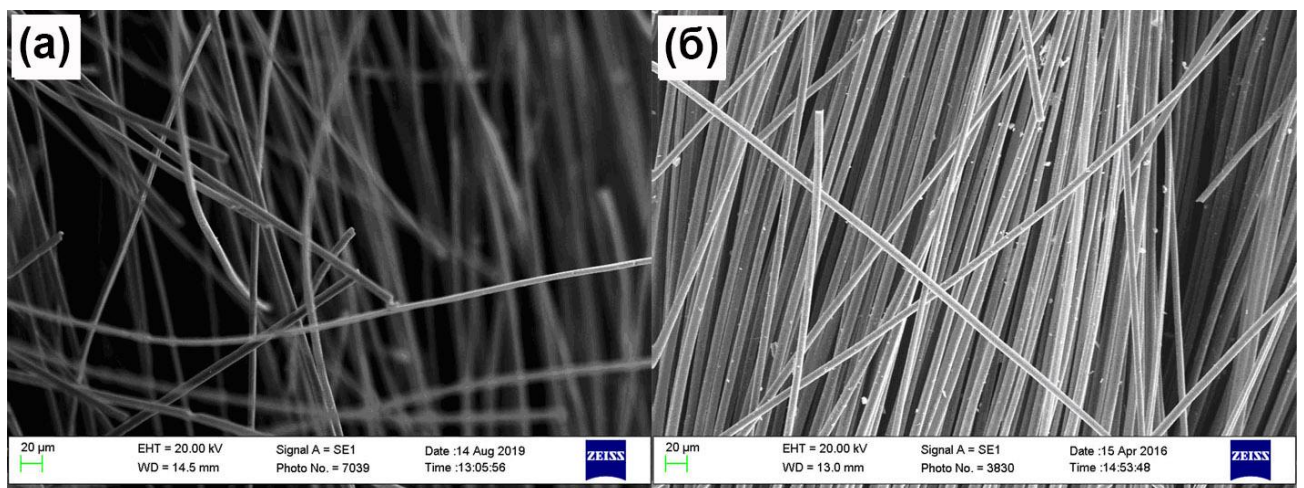


Рис.3.1 СЕМ мікрофотографії вихідних зразків ВВБус (а) і ВВПАН (б).

Як видно, досліджені вуглецеві волокна складаються з окремих ниток діаметром 5-7 мкм. Форма перерізу цих ниток є близькою до круглої. За даними EDS аналізу, ВВБус і ВВПАН відносяться до не окиснених матеріалів, вміст кисню в їх складі не перевищує 5,0% (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Елементний склад вихідних зразків ВВБус і ВВПАН

Зразок	EDX, at%		
	C	O	N
ВВБус	97,5	2,1	0,4
ВВПАН	94,2	5,0	0,9

Вивчення структурно-сорбційних властивостей вихідних вуглецевих волокон ВВБус і ВВПАН проводили із використанням стандартної методики адсорбції-десорбції азоту при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (об'ємний метод). Одержані ізотерми адсорбції-десорбції азоту для ВВБус і ВВПАН (рис. 3.2) характеризуються значною адсорбцією в області малих тисків ($p/p_0 < 0.1$), що є типовим для мікропористих адсорбентів. В області середніх тисків ($p/p_0 = 0,3-0,7$) адсорбція азоту є дуже незначною, що вказує на малу кількість мезопор у зразках ВВ.

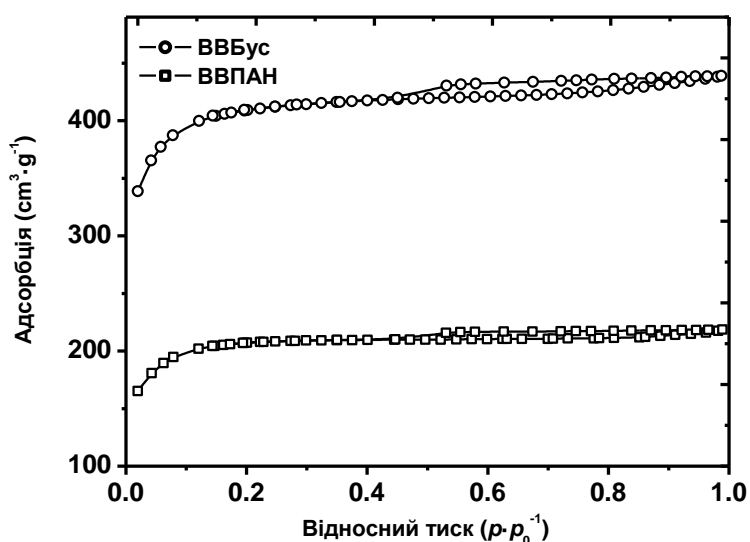


Рис.3.2 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на ВВБус і ВВПАН одержані об'ємним методом при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Дані ізотерми містять невеликий гістерезис Н4 типу, що вказує на наявність щілиноподібних пор в структурі ВВ. Вихідні ВВ мають велику питому поверхню ($S_{\text{ВЕТ}}$) і сумарний об'єм пор (V_S) завдяки значній мікропористості (табл. 3.2).

Для отримання кривих розподілення пор за розмірами (РПР) було використано 2D-NLDFT модель для пор щілиноподібної форми для гетерогенної вуглецевої поверхні. Згідно кривих РПР, досліджені зразки ВВБус і ВВПАН мають бімодальний розподіл пор в області 0-3 нм (рис. 3.3).

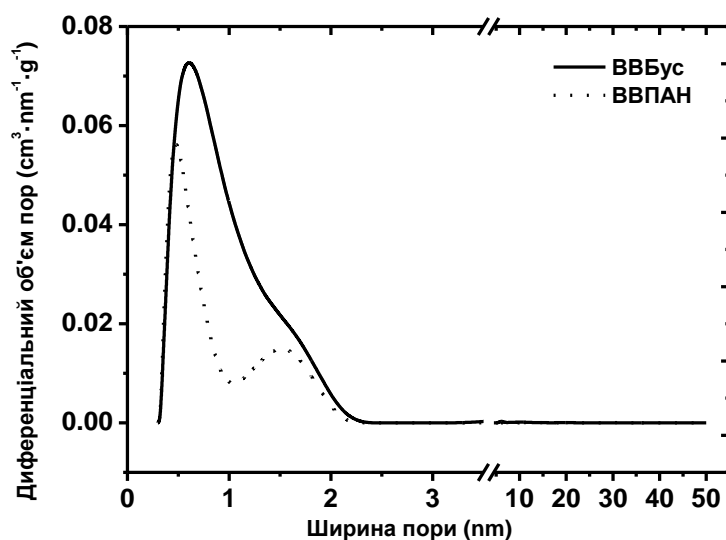


Рис.3.3 Криві розподілення пор за розмірами для ВВБус і ВВПАН.

Одержані криві РПР підтверджують мікропористу структуру поверхневого шару ВВБус і ВВПАН, оскільки для цих зразків пори з шириною більшою за 2 нм майже відсутні. Як видно, площа під кривою для ВВБус є значно більшою ніж для ВВПАН, що обумовлено більш розвиненою поруватою структурою і більшим сумарним об'ємом пор ВВБус. Для ВВПАН добре видно два максимуми – більший при 0,48 нм, менший при 1,52 нм. Перший максимум можна віднести до мікропор, утворених за рахунок дефектів у поруватій структурі ВВПАН. Наявність

дефектів у структурі ВВ спричиняє збільшення розміру між графеновими шарами від 0,34 нм до 0,48-0,5 нм. Другий максимум, імовірно, обумовлений видаленням частини (2-3) графенових шарів з кристаліту при термічній обробці ВВПАН при його одержанні. Для ВВБус великий максимум спостерігається при 0,61 нм. До другої форми відносяться мікропори, які мають ширину 1,55 нм.

Аналіз інтегральних кривих для питомої поверхні і об'єму пор та визначені величини поверхні мікропор (S_{mi}) і об'єму мікропор (V_{mi}) доводять (табл. 3.2), що досліджені матеріали ВВБус і ВВПАН є мікропористими і практично не містять інших пор.

Таблиця 3.2. Структурно-сорбційні властивості вихідних зразків ВВБус і ВВПАН

Зразок	$S_{вет}, м^2/г$	$S_{mi}, м^2/г$	$V_s, см^3/г$	$V_{mi}, см^3/г$
ВВБус	1400	1390	0,68	0,65
ВВПАН	680	675	0,34	0,33

3.2. Вплив природи газової фази і модифікування поверхні вуглецевих волокон на їх електричний опір

Як видно з рис. 3.4, при витісненні повітря для аргону при 25 ° С опір зменшується, а потім повільно зростає

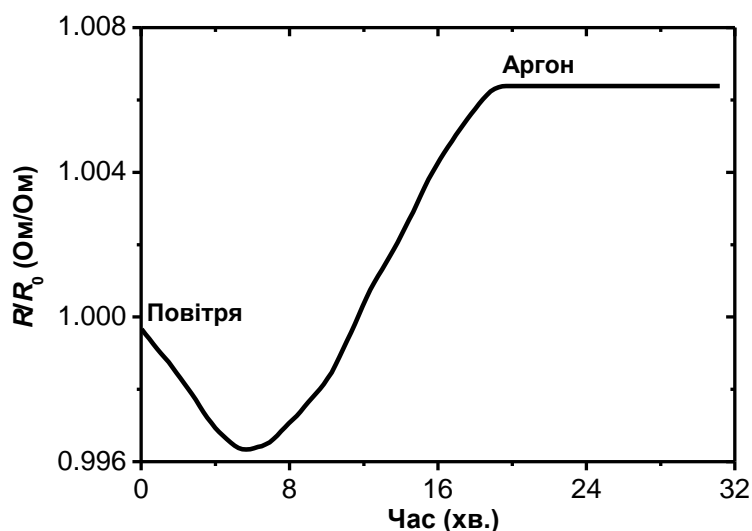


Рис.3.4 Залежність відносного електричного опору ВВПАН від часу при зміні газової фази з повітря на аргон.

Зниження опору ми пов'язуємо із швидкою десорбцією кисню та заміною адсорбованого кисню меншою кількістю інертного аргону. Можна віднести спостережуване повільне зростання до ефекту сушіння, коли фізсорбована вода виділяється з ВВПАН під дією сухого аргону. Останнє може бути спричинене впливом малих нанопор, які присутні в структурі ВВПАН (рис. 3.5). Слід зазначити, що електричні та теплові властивості АВВ сильно варіюються залежно від структури волокон [61, 62]. Що стосується вуглецевих волокон, високий ступінь графітизації, як правило, позначає низький електричний опір і високу теплопровідність. Вважається, що для таких матеріалів велика різниця в опорі пояснюється пористістю, яка відіграє важливу роль у визначенні електричних властивостей АВВ. Згідно з Хуангом [61], питомий опір зростає в геометричній прогресії із збільшенням питомої поверхні. Однак у нашому випадку обробка ГФВ може лише зменшити мікропористість, приблизно на $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

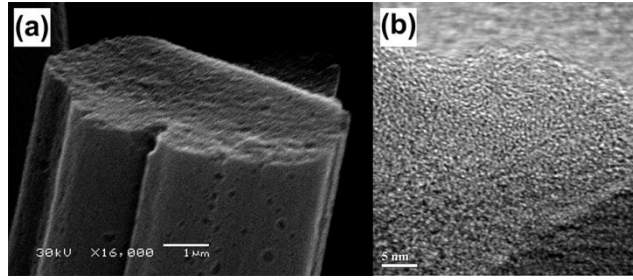


Рис.3.5 Мікрофотографії ВВПАН отримані методами СЕМ (а) та ТЕМ (б)

На рис. 3.6 представлено порівняння кривих ТО/ДТО та ТГ/ДТГ для ВВПАН. Ці криві демонструють схожі тенденції. Нульовою лінією була крива нагрівання зразка ВВПАН до 900 °С в аргоні. Фізсорбція ГФВ на поверхні ВВПАН при температурі 20 °С призводить до зменшення електричного опору, як це видно на рис. 3.7. Цей факт можна пояснити збільшенням рухливості носіїв заряду. Крім того, можуть виникати нові електронні дірки через взаємодію молекул акцептора електронів ГФВ з поверхнею вуглецю

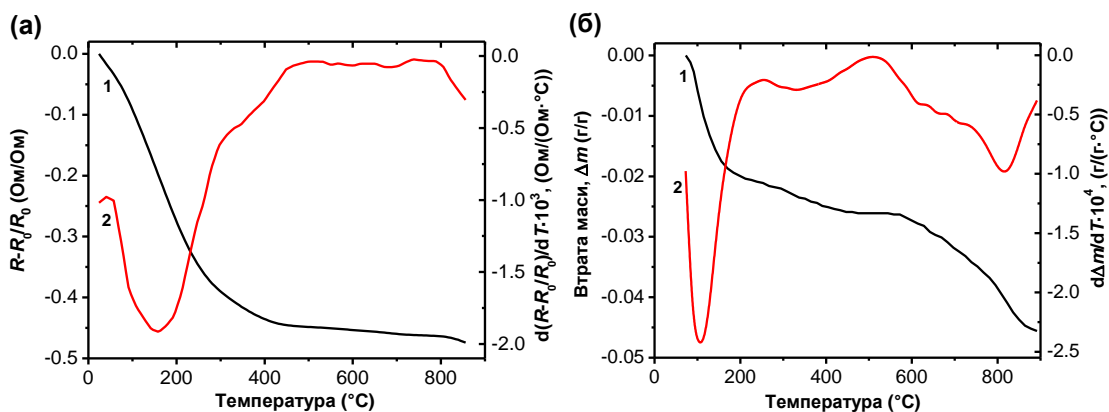


Рис.3.6 Температурна залежність відносного опору (а) і втрати маси (б) ВВПАН в інтегральній (1) і диференціальній (2) формі.

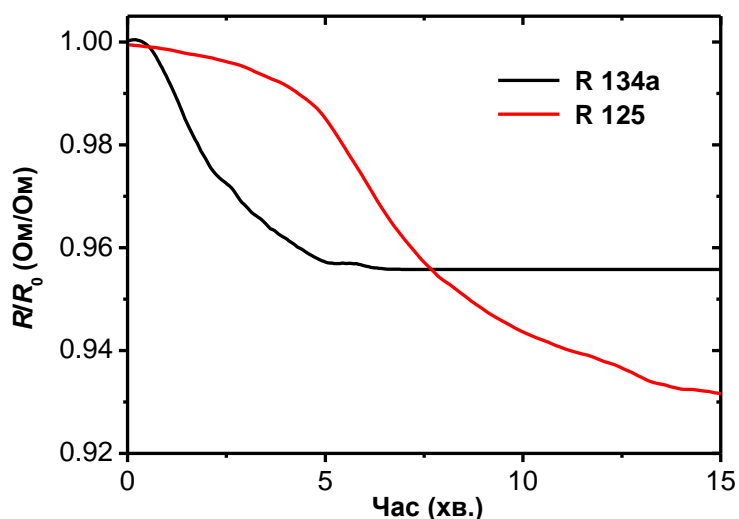


Рис.3.7 Залежність відносного електричного опору ВВПАН від часу при фізичній адсорбції фреонів R134a і R125.

З залежності на рис. 3.7 випливає, що електричний опір ВВПАН виявляв миттєву реакцію на гази R134 і R125. Крім того, імовірно, кількість фізично адсорбованого ГФВ впливає на величину зміни опору. Зі збільшенням температури кипіння ГФВ адсорбована кількість ГФВ зростає, то ж загальна взаємодія з вуглецевим матеріалом теж зростатиме.

Рис. 3.8 показує результати типового експерименту з визначення ТО/ДТО при фторуванні ВВПАН різними фреонами. Зафіксована гарна кореляція між тенденцією кривих ТО та результатами хімічного аналізу фторованих ВВПАН, одержаних в умовах ізотермічного фторування (рис. 3.9). Як видно, найбільш інтенсивно взаємодія ВВПАН з R-134a і R125 відбувається в діапазоні 520–780 ° С.

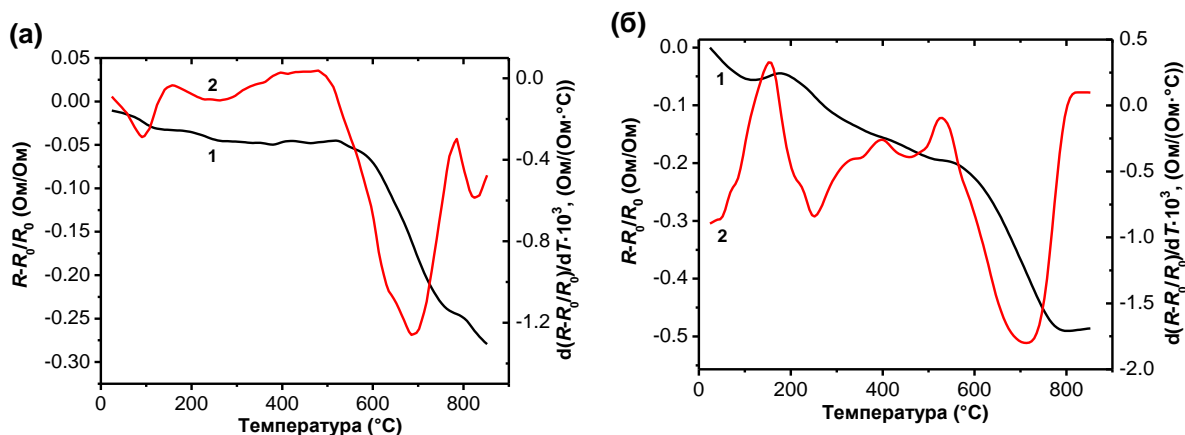


Рис.3.8 Температурні залежності відносного електричного опору ВВПАН в інтегральній (1) і диференціальній формі (2) при фторуванні фреонами R134a (а) і R125 (б).

Максимум при 825 ° С на диференціальній кривій провідності для фреону R134a (рис. 3.8(a)), імовірно, відповідає утворенню сажі під час експерименту, аналогічно спостереженню, про яке повідомляється в посиланні [63], а зменшення електричного опору спричинено високою провідністю сажі [64]. Утворення вторинної сажі з R134a – це процес, який, за нашими спостереженнями, відбувається в атмосфері аргону при температурі вище 810 ° С, та може служити окремим методом синтезу фторвмісного вуглецевого матеріалу.

У діапазоні від 350 °С до 500 °С існує слабка взаємодія між ВВПАН та R134a; цей режим може служити методом виробництва волокон з високою поверхнею та низьким вмістом добавок для матеріалів Fluocar® F. Для зразків ВВПАН, оброблених R125, утворення сажі не зафіксовано. Найбільш інтенсивна взаємодія пентафторетану з ВВПАН відбувається при високій температурі в діапазоні від 530 до 815 ° С. Взаємодія меншої інтенсивності спостерігається між 390 і 530 ° С. Ці результати добре узгоджується з результатами хімічного аналізу зразків, отриманих в ізотермічних умовах (див. рис. 3.9).

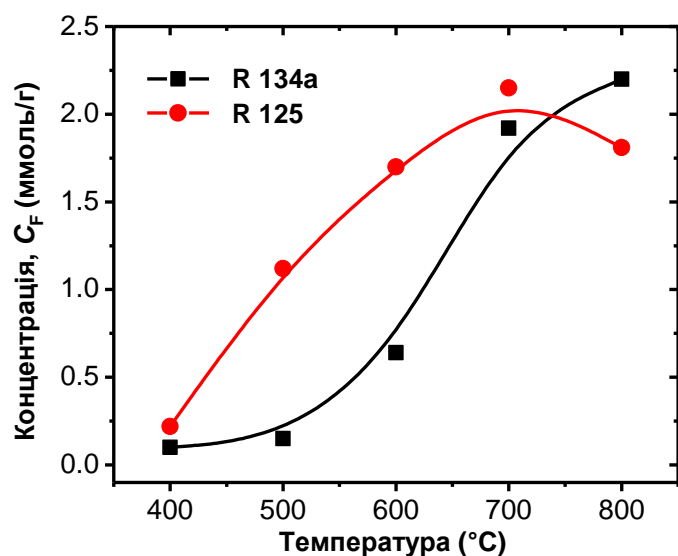


Рис.3.9 Концентрація фтору у зразках ВВПАН у залежності від температури фторування.

Всі згадані раніше процеси впливають на результуючу стійкість вуглецевого матеріалу. З хімічного аналізу зразків, отриманих в ізотермічних умовах, видно, що максимум фтору містять зразки, оброблені при 600–700 ° С. Рентген-фотоелектронні спектри (рис. 3.10) показали наявність F 1s піків близько 686 та 692 еВ, що відповідають фтороорганічним групам.

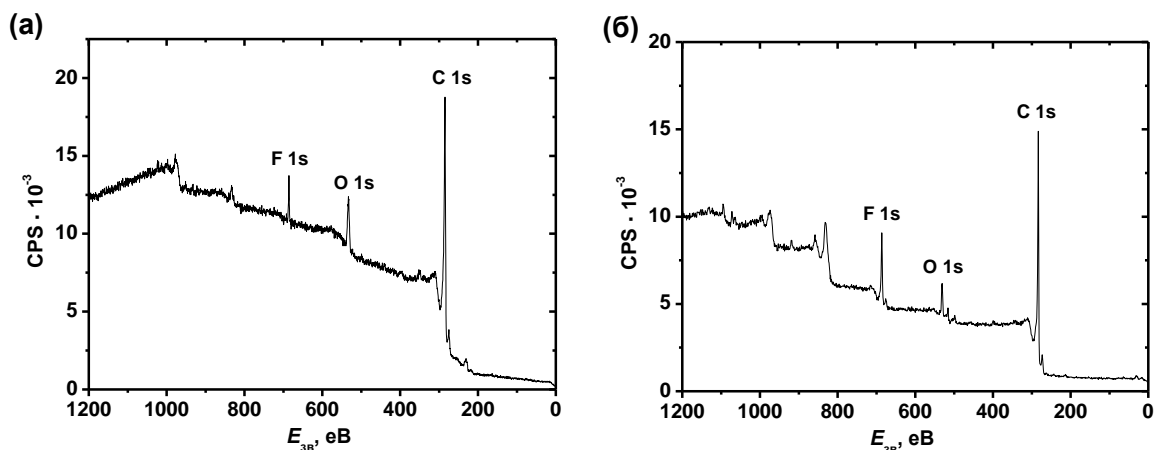


Рис.3.10 РФЕ-спектри ВВПАН, фторованого R134a (а) і R125 (б).

Як видно з отриманих даних, на електричний опір ВВПАН впливає газова фаза, яка знаходиться в рівновазі із поверхнею ВВПАН. Наприклад, зміни газового середовища (кисень/аргон) та видалення води, а також фізична адсорбція і хімічна взаємодія ВВПАН з ГФВ призводять до помітних змін опору волокна. Електричний опір ВВПАН збільшується більш ніж на 0,6%, коли повітря замінюється аргоном, і зменшується більш ніж на 4,5%, коли ГФВ, вводиться у газову фазу. Ці ефекти мають місце внаслідок процесів фізичної адсорбції/десорбції компонентів газової суміші, через що рухливість та кількість мобільних носіїв заряду можуть змінюватися. Під час термічної обробки ВВПАН в середовищі ГФВ спостерігаються зміни електричного опору, які корелюють із загальним вмістом фтору в отриманих фторованих ВВПАН. Очевидно, що вимірювання опору дозволяють оцінити оптимальну температуру для реакції між ВВПАН та ГФВ.

Термічна обробка за участю ГФВ має значний вплив на електричні характеристики ВВПАН. Ми можемо пояснити цю поведінку, оскільки ВВПАН належить до сімейства змішаних напівпровідників, маючи переважно діркову провідність. Кількість дірок зростає під впливом електронно-акцепторної речовини, адсорбованої на поверхні вуглецю, і електроопір падає. Той самий ефект має видалення груп донорного типу. Адсорбція ГФВ призводить до падіння опору на 4,5–7,5%, що є помітним значенням для фізичної сорбції. У разі хемосорбції ефект особливо сильний під час хемосорбції 2–2,5 ммоль/г фтору. Тут ми зареєстрували 50% зниження опору. Еволюція температури питомого електричного опору якісно відповідає ходу кривої ТГ. Ми пояснюємо це спостереження впливом розкладу функціональних груп, що проходить у поверхневому шарі, на електричні властивості всього об'єму вуглецевого матеріалу. Ось чому аналіз ТП/ДТП можна використовувати для вивчення процесів хемосорбції ГФВ та споріднених речовин у поверхневому шарі вуглецевих

матеріалів. Цей метод є дуже чутливим: хемосорбція ГФВ в кількості 1–2 ммоль/г, де використовується лише близько 1% поверхневих атомів вуглецю, може призвести до збільшення електропровідності на 20–40%. Найбільше зниження R/R_0 відбувається в інтервалі температур 500–800 °С; цей діапазон відповідає температурному максимуму хемосорбції ГФВ, підтверженому даними РФЕ. Поверхневі реакції з фторвмісними фрагментами, проходження яких підтверджено опосередковано методами хімічного аналізу та методом РФЕ спектроскопії, є основною причиною отриманих температурних та концентраційних залежностей. Запропонований метод вимірювання електроопору може бути використаний при вивченні хімічних процесів у поверхневому шарі вуглецевих матеріалів та для визначення оптимальних температурних режимів для модифікації їх поверхні.

3.3. Вплив фізичної адсорбції на електричний опір вуглецевих волокон

Перед використанням модифікованих вуглецевих волокон для кількісного визначення певних компонентів газової суміші за кімнатної температури, необхідно дослідити як змінюється електричний опір волокна при нагріванні (охолодженні) та наявності водяної пари (інших летких сполук) в газовій фазі.

На рис. 3.11 наведено крива зміни опору з часом при нагріванні і охолодженні зразка ВВПАН-Br₂-En до 80°C в атмосфері повітря.

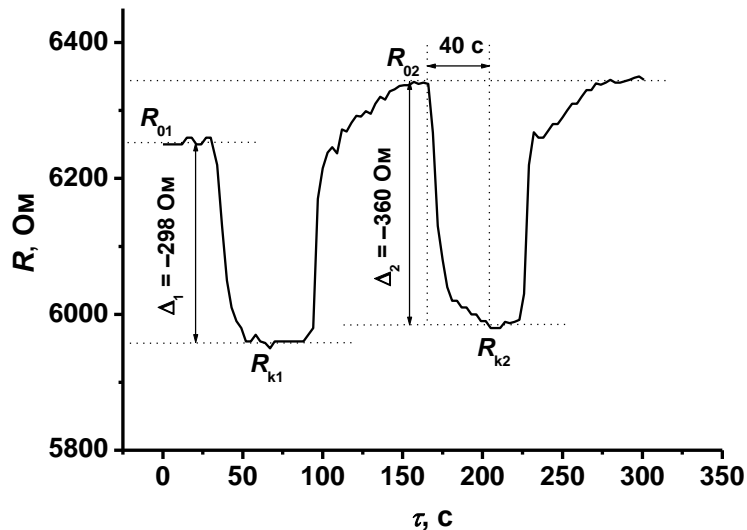


Рис.3.11 Зміна опору з часом при нагріванні і охолодженні зразка ВВПАН-Br₂-En до 80°C в атмосфері повітря.

Перший цикл нагріву супроводжується істотним (на 298 Ом, близько 4,8% від R_{01}) зменшенням опору. Зменшення опору від $R_{01}=6255\pm 5$ Ом та вихід на стає значення $R_{k1}=5960\pm 10$ Ом відбувається досить швидко і складає 20-40 с. При охолодженні зразка на повітрі його опір зростає до $R_{02}=6340\pm 2$ Ом, що помітно більше за R_{01} . Процес охолодження є значно повільнішим за нагрівання і перебігає за 60-70 с. При подальшому нагріванні (другий цикл) опір зразка ВВПАН-Br₂-En зменшується на 360 Ом (близько 5,7% від R_{02}) і досягає значення $R_{k2}=5985\pm 5$ Ом. Після охолодження зразка його опір зростає до R_{02} .

Різниця в значеннях R_{01} і R_{02} та R_{k1} і R_{k2} можна пояснити різним станом поверхні за цих умов. Поверхня зразка ВВПАН-Br₂-En у початковому стані (опір R_{01}) містить адсорбовані молекули, перш за все, молекули води. Після першого циклу нагрів-охолодження з поверхні видаляється частина молекул води, що, імовірно, і є причиною зміни опору до R_{02} . Так само, можна пояснити різницю в значеннях R_{k1} і R_{k2} : при першому нагріванні на поверхні ще залишається певна кількість молекул води (опір R_{k1}), в той час

як при другому нагріванні фізсорбована вода на поверхні практично відсутня (опір R_{k2}).

На рис 3.12 наведено залежність зміни опору зразка ВВПАН-Br₂-En з часом при 20°C за наявності в газовій фазі насиченої водяної пари ($P_{20^\circ\text{C}}(\text{H}_2\text{O}) = 17,5$ мм рт.ст).

При введенні зразка в комірку з повітрям насиченим водяною парою опір зразка зменшується від $R_0=6335\pm 5$ Ом до $R_k=5940\pm 5$ Ом (на 396 Ом, близько 6,3% від R_0). Цей процес є доволі швидким і перебігає за 60-80 с. Після витримки зразка в сухому повітрі опір зростає і повертається до значень дуже близьких до R_0 . При повторному циклі спостерігається задовільна відтворюваність параметру R_k і часу виходу на сталі значення опору (R_0 і R_k).

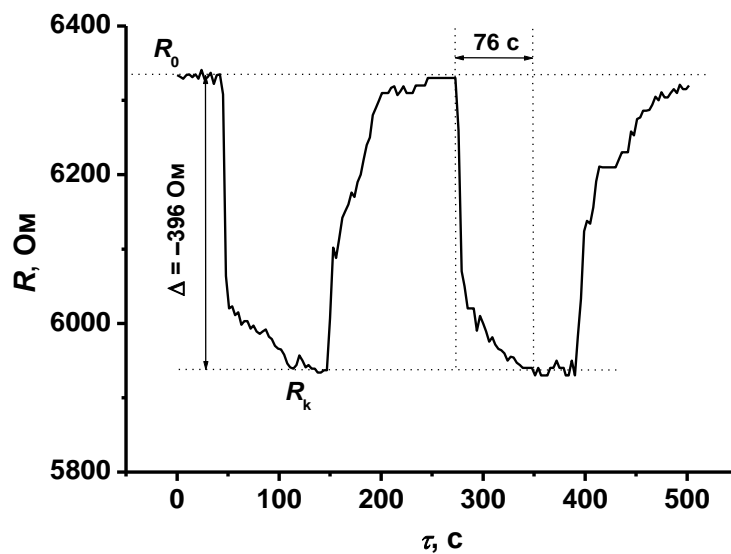


Рис.3.12 Зміна опору зразка ВВПАН-Br₂-En з часом при 20°C за наявності в газовій фазі насиченої водяної пари.

При введенні зразка ВВПАН-Br₂-En в комірку з повітрям насиченим парою гексану ($P_{20^\circ\text{C}}(\text{гексан}) = 121,2$ мм рт.ст) опір зразка зростає від

$R_0=6330\pm 2$ Ом до $R_k=6630\pm 10$ Ом (на 303 Ом, близько 4,8% від R_0) (рис. 3.13).

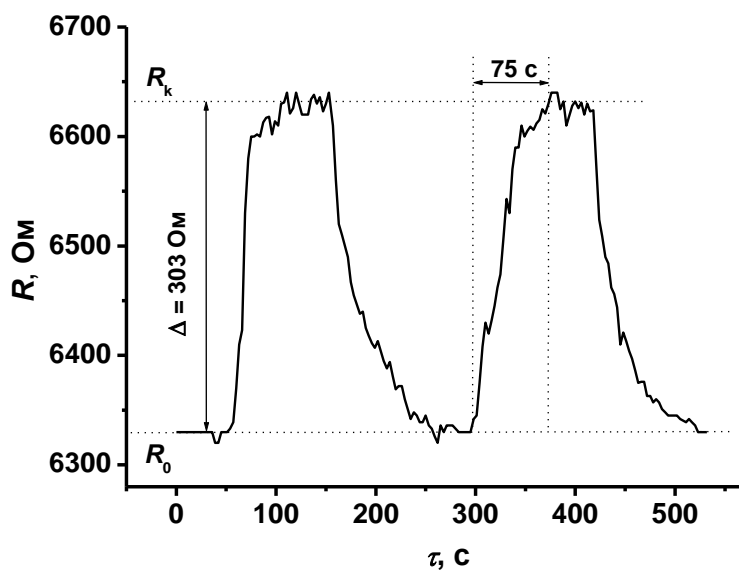


Рис.3.13 Зміна опору зразка ВВПАН-Br₂-En з часом при 20°C за наявності в газовій фазі насиченої пари гексану.

Процес встановлення рівноваги перебігає за 70-80 с. Після витримки зразка в сухому повітрі опір зразка зменшується до значень близьких до R_0 . При повторному циклі спостерігається задовільна відтворюваність параметру R_k і часу виходу на сталі значення опору (R_0 і R_k).

На рис 3.14 наведено залежність зміни опору зразка ВВПАН-Br₂-En з часом при 20°C за наявності в газовій фазі насиченої пари толуолу ($P_{20^\circ\text{C}}(\text{толуол}) = 21,8$ мм рт.ст). При контакті зразка з повітрям насиченим парою толуолу опір зразка зростає від $R_0=6335\pm 5$ Ом до $R_k=6760\pm 10$ Ом (на 434 Ом, близько 6,9% від R_0). Процес встановлення рівноваги перебігає за 80-100 с. Після витримки зразка в сухому повітрі опір зразка дещо зменшується, однак не досягає R_0 . Тривала (декілька годин) витримка зразка в атмосфері повітря при 20°C не приводить до суттєвого зменшення опору.

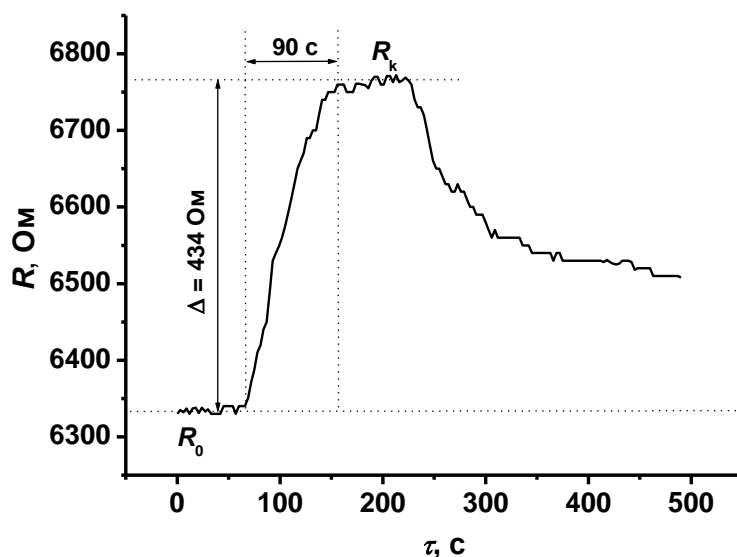


Рис.3.14 Зміна опору зразка ВВПАН-Br₂-En з часом при 20°C за наявності в газовій фазі насиченої пари толуолу.

На рис 3.15 наведено залежність зміни опору зразка ВВПАН-Br₂-En з часом при 20°C за наявності в газовій фазі насиченої пари етанолу (перший ефект) і при нагріванні до 80°C (2, 3 і 4-й ефекти). При контакті зразка з повітрям насиченим парами етанолу ($P_{20^{\circ}\text{C}}(\text{етанол}) = 43,9 \text{ мм рт.ст}$) опір зразка зростає від $R_0 = 6330 \pm 5 \text{ Ом}$ до $R_k = 6885 \pm 5 \text{ Ом}$ (на 563 Ом, близько 8,9% від R_0). Процес встановлення рівноваги у випадку етанолу є значно повільнішим, порівняно з водою, гексаном і толуолом, і вихід на стаке значення R_k потребує 4-5 хв. Витримка зразка в сухому повітрі призводить лише до невеликого зменшення (на 180-190 Ом) опору. Трикратне нагрівання до 80°C (2, 3 і 4-й ефекти) практично повністю видаляє адсорбований етанол з поверхні зразка ВВПАН-Br₂-En і його опір після охолодження наближається до R_0 .

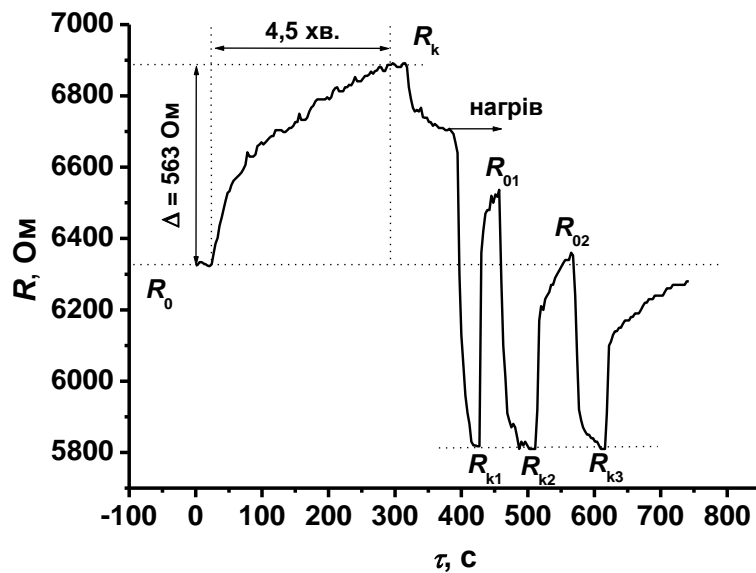


Рис.3.15 Зміна опору зразка ВВПАН-Br₂-Еп з часом при 20°C за наявності в газовій фазі насиченої пари етанолу (перший ефект) і при нагріванні до 80°C (2, 3 і 4-й ефекти).

З одержаних даних видно, що нагрівання до 80°C, або адсорбція води приводить до зменшення опору зразка ВВПАН-Br₂-Еп на 4,5-6,5%. Адсорбція гексану, толуолу і етанолу приводить, навпаки, до зростання електроопору на 4,5-9%. Ще одним важливим питанням є швидкість зміни електроопору в різних газових середовищах при 20°C: у випадку толуолу і етанолу видалення адсорбованих молекул і повернення опору до значень R_0 потребує значного часу. Одержані результати важко пояснити з точки зору лише полярності використаних розчинників, або тиску їх пари.

Найбільш імовірними є наступні міркування. Опір волокна залежить від двох важливих факторів: товщини окремої нитки волокна (l) та стану зовнішньої поверхні окремих ниток. Як видно з даних СЕМ (рис. 3.1) окремі нитки ВВБус і ВВПАН мають практично однакову товщину – $l=5-7$ нм. Відмінність опору цих волокон більш ніж в 10 разів обумовлена поруватою структурою. Більш розвинена порувата структура ВВБус суттєво зменшує ефективний переріз волокна, в результаті чого це ВВ має

значно більший опір, ніж ВВПАН. Зростання опору для поруватих ВВ також обумовлено менш впорядкованою структурою їх матриці, яка порушується при активації цих волокон.

Мікропориста будова ВВ (рис. 3.3) означає об'ємне заповнення всіх таких пор вже при невеликих тисках водяної пари. При значній концентрації полярних поверхневих груп адсорбовані молекули води можуть утворювати суцільну плівку на поверхні мезо- і макропор вуглецевого волокна. Наявність адсорбованої води і домішок різних йонів (завжди є) на зовнішній поверхні і в поруватій структурі закономірно приводить до зменшення електроопору ВВ.

Додавання в систему неполярних розчинників (гексан і толуол), здатних легко адсорбуватися на неполярній частині вуглецевої матриці, не тільки не сприяє провідності, а ще й істотно перешкоджає переносу електрики внаслідок руйнування плівки з адсорбованих молекул води. Більш міцна адсорбція толуолу і більший вплив на електроопір, порівняно з гексаном, обумовлений π - π взаємодією молекул толуолу з ароматичними фрагментами вуглецевої матриці.

Велике зростання електроопору при адсорбції етанолу пов'язано з легкістю його взаємодії з різними функціональними групами вуглецевої матриці. Адсорбція етанолу і води на полярних поверхневих групах є конкурентною і за значного парціального тиску спирту водяна плівка (острівці адсорбованої води) буде руйнуватися, що призводитиме до зростання опору зразка.

Дослідження адсорбції CO_2 проводили на зразках амінованих ВВ з використанням проточної комірки. Як зазначалося в розд. 2, для одержання амінованих ВВ, вихідні ВВБус і ВВПАН спочатку бромували молекулярним бромом в газовій фазі при $400\text{ }^\circ\text{C}$, а потім обробляли етилендіаміном (Еп) в автоклаві при $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Експеримент полягав у вимірюванні опору окремої нитки (довжина 10 см) модифікованого волокна (ВВПАН-Br₂-En або ВВБус-Br₂-En) при введенні в газову фазу комірки певної кількості CO₂. Припускали, що при введенні 50 см³ CO₂ до комірки об'ємом близько 150 см³ відбувається витіснення газової фази комірки (повітря) і утворюється суміш, що містить 33 об.% CO₂. На даному етапі досліджень вивчали лише зміну опору з часом при додаванні CO₂ і не зосереджувалися на питаннях, яку граничну концентрацію CO₂ можна визначити, або як змінюватиметься опір окремої нитки ВВ при зміні концентрації CO₂ в газовій фазі.

На рис. 3.16 наведено криву зміни опору зразка ВВПАН-Br₂-En при введенні в комірку 50 см³ CO₂. Опір волокна зменшується і через близько 2,7 хв. виходить на стає значення $R_k=505,1\pm 0,1$ Ом. Зменшення опору є незначним і складає лише 4,8 Ом, або 0,77 % (рис. 3.17). При видаленні CO₂ з комірки опір волокна зростає, але не повертається до початкового значення ($R_0=510,1\pm 0,1$ Ом), принаймні цей процес є дуже повільним. Імовірною причиною такого «залишкового» ефекту є доволі міцна адсорбція CO₂ на деяких центрах поверхні ВВПАН-Br₂-En. Для повної десорбції CO₂ з таких центрів потрібне або тривале продування зразка повітрям, або нагрівання зразка.

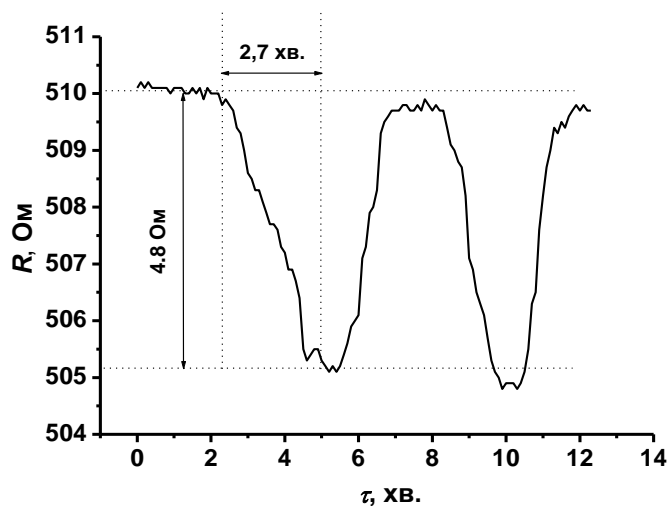


Рис.3.16 Зміна опору зразка ВВПАН-Br₂-En при введенні в комірку 50 см³ CO₂.

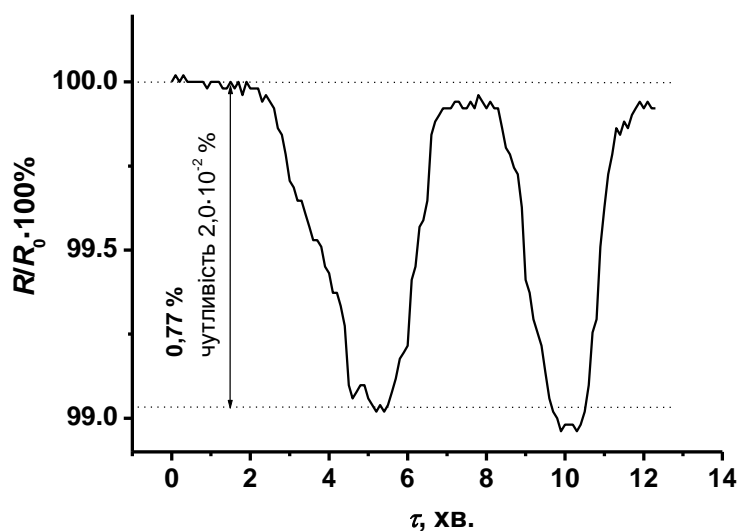


Рис.3.17 Зміна відносного опору зразка ВВПАН-Br₂-Еп при введенні в комірку 50 см³ CO₂.

Повторне введення в комірку CO₂ приводить до закономірного зменшення опору до $R_k=504,9\pm 0,1$ Ом. Деякі розбіжності у значеннях опору та у значеннях часу виходу на насичення можуть бути обумовлені наявністю домішок (в основному вода) на поверхні ВВПАН-Br₂-Еп.

На рис. 3.18 наведено криві зміни опору зразка ВВБус-Br₂-Еп при введенні в комірку 50 см³ CO₂. Як видно, опір волокна зменшується і через близько 2,2 хв. виходить на стає значення $R_k=6091\pm 3$ Ом. Зменшення опору для зразка ВВБус-Br₂-Еп, у порівнянні з ВВПАН-Br₂-Еп, є доволі великим і складає близько 237 Ом, або 3,14 % (рис. 3.19).

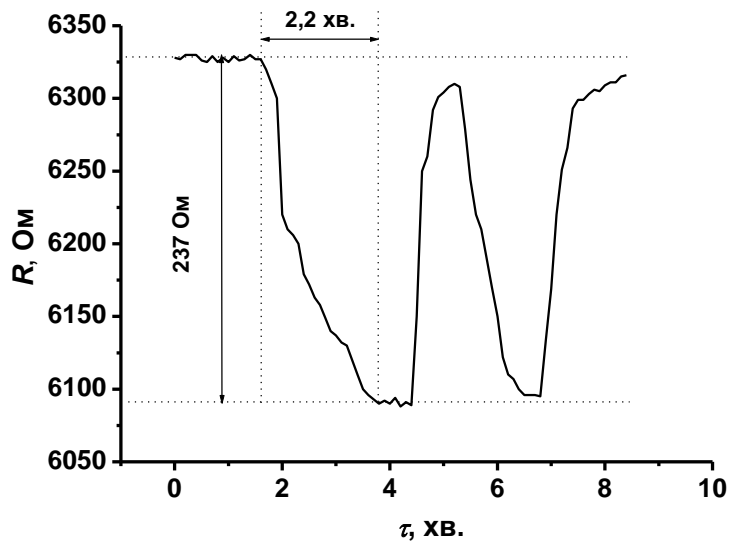


Рис.3.18 Зміна опору зразка ВВБус-Br₂-Еп при введенні в комірку 50 см³ CO₂.

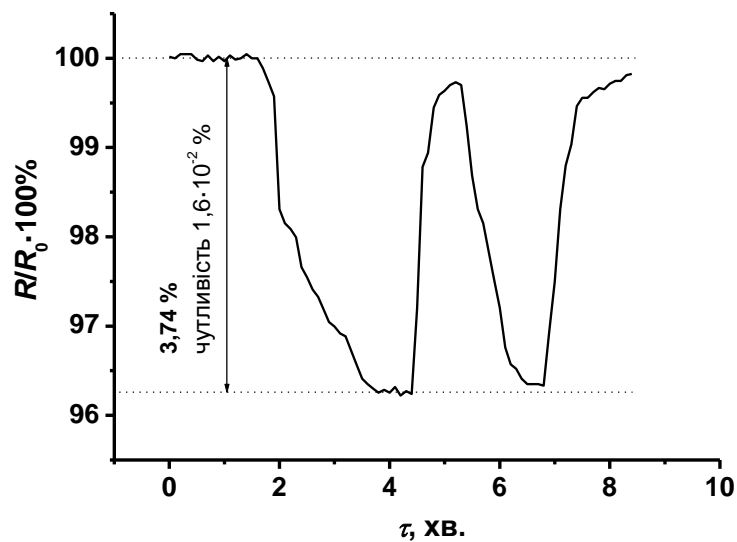


Рис.3.19 Зміна відносного опору зразка ВВПАН-Br₂-Еп при введенні в комірку 50 см³ CO₂.

При видаленні CO₂ з комірки опір волокна ВВБус-Br₂-Еп зростає і дуже повільно повертається до початкового значення. Повторне введення в комірку CO₂ на приводить до закономірного зменшення опору до $R_k = 6096 \pm 1$ Ом.

Зразки ВВПАН-Br₂-En і ВВБус-Br₂-En мають значні перспективи для використання у пристроях контролю вмісту CO₂. Відтворюваність значень опору при додаванні в газову фазу CO₂ є задовільною, а час виходу на стає значення (R_k) не перевищує 3 хв. у першому циклі. У другому циклі цей час є меншим і для досліджених зразків складає 1-2 хв. Швидкий вихід на насичення вказує на відсутність енергетичного бар'єру при адсорбції, що є типовим при утворенні солеподібних сполук між амінами (NH₃) і CO₂. Доволі малий час встановлення адсорбційної рівноваги між адсорбційними центрами ВВПАН-Br₂-En або ВВБус-Br₂-En і CO₂ також свідчить про відсутність помітних дифузійних ускладнень для цього процесу. Зразок ВВБус-Br₂-En характеризується кращими показниками у порівнянні з ВВПАН-Br₂-En – зміна опору при додаванні CO₂ є більшою, а час виходу на стає значення опору є дещо меншим. Цей результат означає необхідність залучення вуглецевих волокон з розвинутою поверхнею при створенні пристроїв контролю вмісту газів.

Висновки:

1. Встановлено, що електроопір вуглецевих волокон, одержаних з поліакрилонітрилу і віскози, істотно залежить від складу газової фази, яка знаходиться в рівновазі з поверхнею.
2. Показано, що термічна обробка вуглецевого волокна в середовищі фреонів приводить до значних (до 50%) змін електричного опору, які корелюють із загальним вмістом фтору в отриманих зразках. Вимірювання електроопору дозволяють оцінити оптимальну температуру для реакції фторування.
3. Показано, що зміни електроопору вуглецевих волокон за кімнатної температури можна пояснити наявністю адсорбованої води в поверхневому шарі. Модифіковані аміногрупами вуглецеві волокна можуть бути використані для визначення CO_2 в газовій фазі.

Список використаної літератури

- [1] Frank, E., Hermanutz, F. and Buchmeiser, M., «Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing,» *Macromol. Mater. Eng.*, № 297, p. 493–501, 2012.
- [2] X. Huang, «Fabrication and Properties of Carbon Fibers,» *Materials*, № 2, pp. 2369-2403, 2009.
- [3] Qiu L, Zheng XH, Zhu J, Su GP, Tang DW: The effect of grain size on the lattice thermal conductivity of an individual polyacrylonitrile-based carbon fiber, *Carbon* 51:265-273, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.052>
- [4] Heremans J, Rahim I, Dresselhaus MS: Thermal conductivity and Raman spectra of carbonfibers, *Phys. Rev. B.* 32:6742-6747, 1985.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.6742>.
- [5] Ho, C.T. and Chung, D.D.L., «Bromination of Graphitic Pitch-Based Carbon on Fibers,» *Carbon*, № 28, pp. 831-837, 1990.
- [6] Ho, C. T. And Chung, D. D. L., «Carbon Fibers Brominated by Electrochemical Intercalation,» *Carbon*, № 28, pp. 521-528, 1990.
- [7] Nascimento, G.M.; Hou, T.; Kim, Y.A.; Muramatsu, H.; Hayashi, T.; Endo, M.; Akuzawa, N.; Dresselhaus, M.S. Behavior of the high frequency Raman modes of double-wall carbon nanotubes after doping with bromine or iodine vapors. *Carbon*. **2011**, 49, 3585-3596.
- [8] Bulusheva, L.G.; Okotrub, A.V.; Flahaut, E.; Asanov, I.P.; Gevko, P.N.; Koroteev, V.O.; Fedoseeva, Yu.V.; Yaya, A. and Ewels, C.P. Bromination of Double-Walled Carbon Nanotubes. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 2708–2715.
- [9] Morrow, J.I.; Turk, A. and Davis, S. The reactivity of brominated activated carbon (BAC). *Atmospheric Environment Pergamon Press*. **1970**, 4, 87-91.
- [10] Friedrich, J.F.; Wettmarshausen, S.; Hanelt, S.; Mach, R.; Mix, R.;

- Zeynalov, E.B.; Meyer-Plath, A. Plasma-chemical bromination of graphitic materials and its use for subsequent functionalization and grafting of organic molecules. *Carbon*. **2010**, *48*, 3884–3894.
- [11] Klimenko, I.V.; Zhuravleva, T.S.; Geskin, V.M. Jawharib, T. Study of the bromination of pitch-based carbon fibers. *Materials Chemistry and Physics*. **1998**, *56*, 14-20.
- [12] Ho, C.T. and Chung, D.D.L. Kinetics of intercalate desorption from carbon fibers intercalated with bromine. *Carbon*. **1990**, *28*, №6, 825-830.
- [13] Gupta, V.; Mathur, R.B.; Bahl, O.P.; Marchand, F.; Flandrois, S. Structural and transport properties of bromine intercalated carbon fibers. *Carbon*. **1995**, *33*, №11, 1633-1639.
- [14] Meng, L.; Cho, K.-S.; Park, S.-J. CO₂ Adsorption of Amine Functionalized Activated Carbons. *Carbon Letters*. **2009**, *10*, No. 3, 221-224.
- [15] Tanada, S.; Kawasaki, N.; Nakamura, T.; Araki, M. And Isomura, M. Removal of Formaldehyde by Activated Carbons Containing Amino Groups. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1999**, *214*, №1, 106–108.
- [16] T. Nakajima, S. Kasamatsu, Y. Matsuo, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** (1996), 831-840.
- [17] T. Nakajima, N. Watanabe, I. Kameda, M. Endo, *Carbon* **24** (1986) 343-361.
- [18] M.J. Jung, J.W. Kim, J.S. Im, S.J. Park, Y.S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **15** (2009) 410-414.
- [19] H. Touhara, F. Okino, *Carbon* **38** (2000) 241-267.
- [20] A.P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V.V. Teplyakov, D.A. Syrtsova, G.H. Koops, *J. Fluor. Chem.* **126** (2005) 251-263.
- [21] Y.S. Lee, B.K. Lee, J.S. Rho, *Korean J. Chem. Eng.* **20** (2003) 151-156.
- [22] A.P. Kharitonov, *J. Fluor. Chem.* **104** (2000) 97-107.
- [23] F.J. Toit du, R.D. Sanderson, *J. Fluor. Chem.* **98** (1999) 107-114.

- [24] H. Schonherr, Z. Hruska, G.J. Vancso, *Macromolecules* 31 (1998) 3679-3685
- [25] A. Tressaud, B. Chevalier, L. Piraux, M. Cassart, Influence of fluorination on the transport properties of some series of materials, *J. Fluor. Chem.* 72 (1995) 165-170.
- [26] T. Nakajima, Synthesis, structure, and physicochemical properties of fluorine-graphite intercalation compounds, in: T. Nakajima (Ed.), *Fluorineecarbon and Fluorideecarbon Materials: Chemistry, Physics, and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995, pp. 1-32.
- [27] L. Fischer, U. Siemann, W. Ruland, Structure and properties of fluorinated carbon fibers, *Colloid Polym. Sci.* 261 (1983) 744-749.
- [28] K.K.C. Ho, G. Kalinka, M.Q. Tran, N.V. Polyakova, A. Bismarck, Fluorinated carbon fibres and their suitability as reinforcement for fluoropolymers, *Compos. Sci. Technol.* 67 (2007) 2699-2706.
- [29] R.B. Mathur, V. Gupta, O.P. Bahl, A. Tressaud, S. Flandrois, Improvement in the mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers after fluorination, *Synth. Met.* 114 (2000) 197-200.
- [30] A. Bimarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T.M. Klapotke, H. Zeil, W. Michaeli, Influence of fluorination on the properties of carbon fibers, *J. Fluor. Chem.* 84 (1997) 127-134
- [31] S.J. Park, M.K. Seo, Y.S. Lee, *Carbon* 41 (2003) 723-730.
- [32] M.K. Seo, S.J. Park, *J. Colloid Interface Sci.* 330 (2009) 237-242
- [33] Y.S. Lee, B.K. Lee, *Carbon* 40 (2002) 2461-4268.
- [34] N. Watanabe, Y. Ashida, T. Nakajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 3197-3199.
- [35] T. Nakajima, M. Kawaguchi, N. Watanabe, *Carbon* 20 (1982) 287-291.
- [36] Y. Khairallah, F. Arefi, J. Amouroux, *Thin Solid Films* 241 (1994) 295-300.

- [37] H. Loh, R.E. Cohen, R.F. Baddour, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2937-2947.
- [38] H. Kasai, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 19 (1986) 225-228.
- [39] H. Hocker, *Pure Appl. Chem.* 3 (2002) 423-428.
- [40] E. Selli, G. Mazzone, C. Oliva, F. Martini, C. Riccardi, R. Barni, B. Marcandalli, M.R. Massafra, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1985-1991
- [41] K.K.C. Ho, A.F. Lee, A. Bismarck, *Carbon* 45 (2007) 775-784.
- [42] K.K.C. Ho, A.F. Lee, S. Lamoriniere, A. Bismarck, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 364-373.
- [43] M.J. Shenton, M.C. Lowell-Hoare, G.C. Stevens, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 34 (2001) 2761-2768.
- [44] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 21 (1988) 838-840.
- [45] S. Borisov, V.S. Khotimsky, A.I. Rebrov, S.V. Rykov, D.I. Slovetsky, Y.M. Pashunin, *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 319-329
- [46] M. Nakahara, Y. Sanada, *Carbon* 33 (1995) 735-736
- [47] K.K.C. Ho, S. Lamoriniere, G. Kalinka, E. Schulz, A. Bismarck, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 476-484.
- [48] K.K.C. Ho, S.R. Shamsuddin, M. Laffan, A. Bismarck, *Compos. Pt. A-Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 453-461
- [49] K. Tsutsumi, S. Ishida, K. Shibita, *Colloid Polym. Sci.* 268 (1990) 31-37.
- [50] K.K.C. Ho, G. Beamson, G. Shia, N.V. Polyakova, A. Bismarck, *J. Fluor. Chem.* 128 (2007) 1359-1368.
- [51] M. Zayat, D. Davidov, H. Selig, *Carbon* 32 (1994) 485-491
- [52] A. Tressaud, V. Gupta, L. Piraux, L. Lozano, E. Marquestaut, S. Flandrois, A. Marchand, O.P. Bahl, *Carbon* 32 (1994) 1485-1492.
- [53] A. Tressaud, C. Guimon, V. Gupta, F. Moguet, *Mater. Sci. Eng. B* 30 (1995) 61-68.

- [54] T. Nakajima, *Fluorineecarbon and Fluorideecarbon Materials*, Marcel Dekker, New York, 1995, pp. 25-29.
- [55] J.S. Im, J. Yun, J.G. Kim, T.S. Bae, Y.S. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 2219-2225.
- [56] J.G. Kim, J.S. Im, T.S. Bae, J.H. Kim, Y.S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 94-98
- [57] L.M. Grishchenko, A.V. Vakaliuk, V.E. Diyuk, O.Yu. Boldyrieva, V.V. Lisnyak, V.Z. Radkevich, and O.V. Mischanchuk, "Functionalization of surface layer of nanoporous carbon fibers with bromine and amine functional groups," 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP), vol. 2017, pp. 01PCSI19-1-01PCSI19-6, December 2017. doi:10.1109/NAP.2017.8190155.
- [58] T. Miyahara, F. Ogai, H. Kitamura, K. Narita, Y. Takino, and T. Toyo'oka, "Determination of fluorine in organic compounds by potentiometric titration with aluminum chloride solution combined with oxygen flask combustion," *Anal. Sci.*, vol. 14, pp. 1145–1147, December 1998.
- [59] M.N. Haouet, M.S. Altissimi, M. Framboas, and R. Galarini, "Validation of the Volhard method for chloride determination in food," *Accred. Qual. Assur.*, vol. 11, pp. 23–28, April 2006.
- [60] V.E. Diyuk, R.T. Mariychuk, and V.V. Lisnyak, "Barothermal preparation and characterization of micro-mesoporous activated carbons. Textural studies, thermal destruction and evolved gas analysis with TG-TPD-IR technique," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, pp. 1119–1130, May 2016.
- [61] Y. Huang, "Thermal and electrical properties of activated carbon fibers," In *Activated Carbon Fiber and Textiles*, J. Chen, Ed. Duxford: Woodhead Publishing, 2016, pp. 181–192.
- [62] D.L. Johnsen, Z. Zhang, H. Emamipour, Z. Yan, and M.J. Rood, "Effect

- of isobutane adsorption on the electrical resistivity of activated carbon fiber cloth with select physical and chemical properties,” *Carbon*, vol. 76, pp. 435–445, September 2014.
- [63] M. Jasiński, M. Dors, and J. Mizeraczyk, “Destruction of freon HFC-134a using a nozzleless microwave plasma source,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 29, pp. 363–372, July 2009.
- [64] B. Grob, J. Schmid, N. P. Ivleva, and R. Niessner, “Conductivity for Soot Sensing: Possibilities and Limitations,” *Anal. Chem.*, vol. 84, pp. 3586–3592, March 2012.
- [65] O.V. Boltalina, T. Nakajima, *New Fluorinated Carbons: Fundamentals and Applications*. Progress in Fluorine Science Series. Amsterdam: Elsevier, 2016.