

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. А.Ф. ИОФФЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

УДК 538.9, 544.77

РАБЧИНСКИЙ

Максим Константинович

**СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРОИЗВОДНЫХ ГРАФЕНА**

Специальность:

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., Дидейкин А.Т.

Санкт-Петербург

2021

Содержание

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	16
<i>1.1. Модификация графена и получение его производных как направление исследований в области наноматериалов</i>	<i>16</i>
<i>1.2. Оксид графена: история получения и возможности управления химическим составом</i>	<i>22</i>
<i>1.3. Восстановление и функционализация ОГ как метод получения производных графена</i>	<i>29</i>
<i>1.4. Допирование графена и его производных азотом</i>	<i>36</i>
<i>1.5. Производные графена как платформа для исследования свойств графеновых материалов</i>	<i>40</i>
<i>1.6. Выводы к Главе 1</i>	<i>45</i>
Глава 2. Методика и техника исследований	46
2.1 Синтез исследуемых графеновых материалов	46
2.1.1 Оксид графена и восстановленный оксид графена	46
2.1.2 Карбоксилированный графен	48
2.1.3 Карбонилированный графен	49
2.2 Методы исследования химического состава и параметров функционализации образцов	50
2.2.1 ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием	50
2.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	51
2.2.3. Рентгеновская спектроскопия поглощения	58
2.3 Методы исследования морфологии и структуры образцов	61
2.3.1 Оптические методы анализа размера частиц	61
2.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	62
2.3.3 Методы электронной и атомно-силовой микроскопии	63
2.4 Методы исследования электронных и оптических свойств, а также электронной структуры образцов	64
2.4.1 Измерения спектров оптического поглощения	64
2.4.2 Измерения электропроводности и температурной зависимости удельного сопротивления	64
2.4.3 Измерения спектров валентной зоны и работы выхода	66
2.5 Выводы к главе 2	66

Глава 3. Изучение процесса допирования ОГ азотом и влияния азотных примесей на электрофизические параметры материала	67
3.1 <i>Допирование ОГ азотом в процессе синтеза</i>	67
3.2 <i>Конвертация азотных примесей в процессе термического восстановления.....</i>	72
3.3 <i>Электрофизические свойства ОГ и вОГ после допирования азотом</i>	77
3.4. <i>Выводы к Главе 3</i>	86
Глава 4. Морфология и функциональный состав производных графена, модифицированных карбоксильными и карбонильными группами.....	88
4.1. <i>Анализ химического состава карбоксилированных и карбонилированных производных графенах</i>	88
4.2. <i>Структурные особенности карбоксилированной производной графена.....</i>	95
4.3. <i>Морфология карбонилированной производной графена</i>	102
4.4. <i>Выводы к Главе 4</i>	106
Глава 5. Электрофизические свойства, электронная структура и оптические свойства ОГ и его производных	108
5.1. <i>Электронная структура и электрофизические свойства производных графена</i>	108
5.2. <i>Структура валентной зоны производных графена.....</i>	114
5.3. <i>Влияние хромофорных карбоксильных и карбонильных групп на оптическое поглощение в графене</i>	125
5.4. <i>Выводы к Главе 5</i>	130
Заключение	133
Список литературы.....	137

Введение

Комбинация уникальных физических свойств и возможности их контролируемой модификации в широких пределах обуславливают неослабевающий интерес к исследованию производных графена – слоев графена, края или поверхность которых ковалентно модифицированы определенными типом органических групп в заданной концентрации. Производные графена, такие как оксид графена (ОГ), графен, допированный азотом (N-допированный графен), флюорографен и другие функционализированные графены (ФГ) рассматриваются в качестве одних из наиболее перспективных нанокуглеродных материалов для различных практических применений, начиная от оптоэлектронных приборов и электрохимических систем накопления энергии, заканчивая газоаналитическими системами и биосенсорами. Однако, на сегодняшний день применение производных графена, в том числе переход к коммерческому производству устройств на основе данных материалов, остается нерешенной задачей. Это связано с двумя ключевыми проблемами. Первой является отсутствие методик и технологий воспроизводимого синтеза графеновых материалов с заданной структурой и химическим составом. Вторая проблема заключается в отсутствии фундаментального понимания влияния отдельных органических групп, структурных дефектов и их комбинаций на электронную структуру, электрофизические и оптические свойства графена. Существующих знаний недостаточно для построения однозначных моделей, которые могли бы описать и предсказать физические свойства различных производных графена, не вступая в противоречия друг с другом и имеющимися экспериментальными данными. Представленная диссертация посвящена разработке новых практических подходов к решению указанных проблем и направлена на развитие понимания фундаментальных механизмов, определяющих взаимосвязь между химическим составом, морфологией, электронной структурой, электрофизическими и оптическими свойствами производных графена. Рекордное число научных статей, публикуемых

ежегодно по результатам исследования производных графена, рост количества коммерческих и правительственных проектов, направленных на решение задач по получению производных графенов, включение работ по данным материалам в дорожную карту реализации производства и потребления материалов на основе углерода свидетельствует об актуальности данной научной проблемы.

Целью диссертационной работы является разработка фундаментальных основ и практических подходов создания новых производных графена, определение взаимосвязи их электронной структуры, электрофизических и оптических свойств с морфологией материала и его химическим составом.

Поставленные задачи:

- Изучить процесс встраивания азота в структуру ОГ в ходе его синтеза методом Хаммерса и изменения конфигурации встроенного азота при последующей термической обработке пленок ОГ. Проанализировать влияние встроенного азота на электрофизические свойства пленок ОГ после их термической обработки.
- Разработать методику синтеза производных графена – карбоксилированного и карбонилированного графенов, изучить их структурные свойства.
- Изучить электрофизические свойства и электронную структуру карбоксилированного и карбонилированного графена, изучить их зависимость от морфологии полученного материала и состава модифицирующих органических групп.
- Установить влияние органических групп, а также степени ароматичности и длины сопряжённой цепи доменов sp^2 -гибридизованного углерода в структуре ОГ и его производных на механизм оптического поглощения в данных материалах.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

- Продемонстрировано встраивание в структуру ОГ до 4.9 ат.% азота в форме замещающего азота в процессе синтеза материала методом Хаммерса с использованием нитрата натрия. Установлено, что термическое восстановление ОГ, допированного азотом, приводит к конвертации замещающего азота в пиррольную и пиридиновую формы. Изучен механизм проводимости в образцах термически восстановленного ОГ до и после допирования азотом.
- Разработана методика получения карбоксилированного графена с содержанием карбоксильных групп до 10 ат.% на основе фотохимической модификации пленок ОГ в инертной атмосфере. Продемонстрировано, что модификация ОГ приводит к перфорации графеновой решетки с образованием нерегулярного массива отверстий размерами 50-100 нм. Установлено, что протекание процесса структурной и химической модификации определяется составом кислородсодержащих групп в исходном ОГ.
- Разработана методика получения карбонилированного графена с содержанием карбонильных групп до 9 ат.% на основе обработки водной суспензии ОГ растворами силикатов щелочных металлов. Показано, что внедрение карбонильных групп сопровождается образованием сети плотно расположенных наноразмерных отверстий размерами 3-5 нм, что приводит к искажению планарной структуры графенового слоя и его разделению на локализованные домены π -сопряженной системы.
- Изучено влияние параметров перфорации графенового слоя, а также присутствия краевых кислородсодержащих групп на электрофизические свойства производных ОГ. Продемонстрировано, что наличие крупных наноразмерных отверстий размерами более 50 нм не приводит к существенному увеличению удельного сопротивления графенового слоя, которое в то же время наблюдается при переходе к массиву плотно расположенных отверстий размерами менее 10 нм.

- Установлено, что взаимодействие кислородсодержащих групп в функционализированных графенах с адсорбированной водой и ионами щелочных металлов приводит к компенсации электрон-акцепторного эффекта групп и снижению работы выхода материала.
- Обнаружено, что присутствие карбоксильных и карбонильных групп в графене приводит к изменению структуры валентной зоны материала, а именно появлению новых электронных состояний, которые определяются природой молекулярных орбиталей (МО) модифицирующих органических групп. Установлено, что симметрия МО модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп соответствует симметрии МО молекул муравьиной кислоты и альдегида, соответственно.
- Установлено, что оптическое поглощение ОГ и других производных графена в ближнем ультрафиолетовом диапазоне определяется параметрами сопряжения π связей графеновой решетки и не зависит от концентрации хромофорных кислородсодержащих функциональных групп (C=O, COOH), присутствующих в материале, а также квазимолекулярных комплексов на их основе.

Практическая значимость работы заключается в том, что в ней впервые были разработаны методики получения карбоксилированной и карбонилированной форм графена и исследованы их электронные свойства. Данные материалы перспективны в качестве трансдьюсеров для хеморезистивных биосенсоров, газоаналитических мультисенсорных первичных преобразователей и изготовления пористых электродов для суперконденсаторов. Изученный эффект внедрения азота в структуру ОГ в процессе синтеза методом Хаммерса открывает новые возможности получения графеновых материалов, допированных азотом, для использования в электронных и оптоэлектронных устройствах, а также в качестве углеродных катализаторов реакций восстановления кислорода.

Результаты исследований механизма оптического поглощения в материалах на основе ОГ в видимой и УФ области спектра могут быть использованы для формирования новых подходов к анализу электронных свойств, в частности проводимости и величины запрещенной зоны с использованием методов ультрафиолетовой спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез оксида графена методом Хаммерса позволяет встроить в графеновую решетку до 4.9 ат.% азота в замещающей форме с его последующей конвертации в пиррольный и пиридиновый азот при термической обработке. Допирование азотом приводит к двукратному росту проводимости материала при сохранении прыжкового механизма переноса носителей заряда, подчиняющегося закону Мотта.
2. Синтез карбоксилированной и карбонилированной форм графена, содержащих до 10 ат.% карбоксильных и карбонильных групп, сопровождается перфорацией графеновой решетки с образованием массива наноразмерных отверстий нерегулярной формы.
3. Формирование массива плотно расположенных отверстий размерами до 5 нм в графеновом слое приводит к нарушению его планарности и разделению на локализованные домены π -сопряженной системы, обуславливая низкую электропроводность материала. Увеличение размера отверстий до сотен нанометров приводит к значительному снижению их влияния на морфологию и электрофизические свойства производных графена.
4. Присутствие карбоксильных и карбонильных групп на краях графеновой решетки приводит к появлению в валентной зоне графена системы новых электронных состояний, соответствующих молекулярным орбиталям модифицирующих кислородсодержащих групп.

5. Оптическое поглощение производных графена в ближнем ультрафиолетовом диапазоне определяется степенью сопряжения π -связей в доменах sp^2 -гибридизованного углерода, окруженных участками функционализированной графеновой плоскости, и не зависит от присутствия хромофорных карбоксильных и карбонильных групп, а также квазимолекулярных комплексов на их основе.

Апробация работы и публикации Результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: Hasselt Diamond Workshop 2015 (SBDD XX) (Hasselt, 2015); 12th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS 2015) (St. Petersburg, 2015); Международная молодежная конференция Физика.СПб 2015 (Санкт-Петербург, 2015); 17th International Conference on Laser Optics (ICLO 2016) (St. Petersburg, 2016); 13th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS 2017) (St. Petersburg, 2017); Вторая российская конференция «Графен: Молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2017); 18th International Conference on Laser Optics (ICLO 2018) (St. Petersburg, 2018); 8th Forum on New Materials (CIMTEC 2018) (Perugia, 2018); Международное рабочее совещание «Низкоразмерные материалы: теория, моделирование и эксперимент» (Дубна, 2018); International Multidisciplinary Conference «Frontiers of 21st Century Physics and Ioffe Institute» (St. Petersburg, 2018); 14th International Conference Advanced Carbon Nanostructures (ACNS 2019) (St. Petersburg, 2019); Третья российская конференция «Графен: Молекула и 2D кристалл» (Новосибирск, 2019); The 11th annual Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference (RPGR 2019) (Matsue, 2019); VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции" (Москва, 2020); 7ая международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2020" по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2020); The XXIV Annual Conference Saratov Fall Meeting 2020 (Saratov, 2020); Graphene 2020 Conference & Expo (Grenoble, France).

Материалы диссертации опубликованы в 9 [1-9] научных статьях в рецензируемых журналах и 34 тезисах докладов.

Личный вклад автора. Все представленные результаты получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Личный вклад автора состоит в постановке задач и участии в экспериментах, разработке методов синтеза карбоксилированной и карбонилированной производных графена, в обработке данных, анализе, систематизации и публикации полученных результатов. Из 9 научных статей по теме диссертации 6 были подготовлены лично автором.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 154 страницы, 48 рисунков, 8 таблиц. Список цитированной литературы содержит число ссылок – 198.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, раскрыты новизна, научная и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи работы, положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, который раскрывает современное состояние проблемы. В ней дан анализ работ, посвященных синтезу и исследованиям производных графена, в частности ОГ, а именно их синтезу и влиянию состава функциональных групп и структурных дефектов на электронную структуру, электрофизические и оптические свойства графена. В первой части рассмотрены предпосылки к получению и исследованию производных графена. Во второй части кратко описаны известные методы синтеза ОГ, структурные особенности, химический состав и основные физические свойства данного материала. В третьей части рассмотрена концепция получения производных графена на основе модификации ОГ, влияния состава модифицирующих групп на морфологию и физические свойства данных наноматериалов. В четвертой части

представлены основные результаты по синтезу и исследованию N-допированного графена. В пятой части подробно рассмотрен вопрос оптического поглощения в ОГ и изменения спектров поглощения при изменении состава органических групп, в частности при получении восстановленного ОГ (вОГ). Изложены основные модели, описывающие процесс оптического поглощения в ОГ и его производных. Проанализированы основные особенности в электронной структуре производных графена в зависимости от состава функциональных групп, а также влияние модифицирующих органических групп на плотность электронных состояний (ПЭС) в валентной зоне (ВЗ) и положение уровня Ферми в данных наноуглеродных материалах.

Вторая глава содержит описание методики и техники экспериментов. В первой части подробно описаны методы синтеза ОГ, допирования ОГ азотом в процессе синтеза методом Хаммерса. Рассмотрены разработанные автором методы получения карбоксилированного (К-си) и карбонилированного (К-ни) графенов на основе фотохимической и жидкофазной модификации ОГ, соответственно. Во второй части дана краткая информация о спектроскопических методах и оборудовании, использовавшихся для анализа химического состава исследуемых материалов. Представлены основные подходы к обработке и анализу измеренных спектров. В третьей части рассмотрены методы микроскопии, применявшиеся для анализа структурных особенностей и морфологии исследуемых образцов ОГ и функционализированных графенов. В четвертой части описаны методы, применявшиеся для анализа электронной структуры, электрофизических и оптических свойств ОГ и производных графена. В пятой части кратко рассмотрены особенности проведения расчетов электронной структуры и спектров оптического поглощения методом теории функционала плотности.

В третьей главе представлены результаты исследования процессов допирования ОГ азотом в процессе синтеза, трансформации азотных примесей (N-примесей) при термическом восстановлении ОГ до графена, а также

влияния N-примесей на электрофизические свойства полученного материала. Показано, что использование нитратных соединений в процессе синтеза ОГ приводит к внедрению в структуру оксида графена до ~4.8 ат.% азота, преимущественно в конфигурации замещающего азота (доля замещающего азота >78%). На основе анализа химического состава ОГ на промежуточных стадиях синтеза установлено, что наблюдаемое допирование ОГ азотом связано с взаимодействием нитрогрупп из реакционной смеси с слоем графена вблизи вакансионных дефектов. Продемонстрировано, что дальнейший отжиг N-допированного ОГ при температуре 350 °C приводит к трансформации внедренных N-примесей, а именно переходе более 70% замещающего азота в пиррольные и пиридиновые состояния. Отмечено, что проведенное термическое восстановление не приводит к снижению концентрации азота в материале; концентрация азота остается равной ~ 4.7 ат.%. Изучено влияние допирующего азота на электронные свойства вОГ на основе сравнительного анализа спектров плотности электронных состояний в валентной зоне и температурной зависимости удельного сопротивления образцов вОГ, допированного азотом и не содержащего азот. Проведенные изменения показали, что N-допированный вОГ обладает в ~1.8 раза более высокой проводимостью по сравнению немодифицированным вОГ при отсутствии регистрируемых отличий в структурных параметрах (количество слоев, дефектность, средний размер частиц) и химическом составе. Это позволяет утверждать, что наблюдаемые изменения электрофизических характеристик обусловлены непосредственно допированием азотом. Установлено, что проводимости допированного и немодифицированного вОГ составляют 230 См/м и 127 См/м, соответственно. Проведенный анализ температурной зависимости сопротивления образцов в диапазоне от 10 до 300 К позволил установить, что в обоих материалах наблюдается прыжковая проводимость, описываемая законом Мотта, а не Эфроса-Шкловского. В то же время, увеличение проводимости при N-допировании обусловлено увеличением длины локализации носителей заряда вследствие участия неподеленной пары

электронов атома азота в конфигурации замещающего азота в формировании π -сопряжённой системы графенового листа.

В четвертой главе приведены результаты исследований состава функциональных групп и структурных особенностей синтезированных производных графена – карбоксилированного (К-си) и карбонилированного (К-ни) графена – на основе разработанных автором методов фотохимической и жидкофазной химической модификации ОГ. Используя ряд спектроскопических методов, в частности методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной спектроскопии (ИКС) продемонстрировано, что примененные методы модификации ОГ приводят к практически полному удалению всех кислородсодержащих групп (содержание менее 5 ат.%) при увеличении концентрации карбоксильных (COOH) и карбонильных (C=O) групп до 9-10 ат.% в К-си графене и К-ни графене, соответственно. Установлено, что в обоих случаях процесс модификации сопровождается перфорацией графеновых слоев, а именно образованием массива наноразмерных отверстий. Однако, параметры перфорации К-си графена и К-ни графена существенно отличаются. В случае К-си графена наблюдается образование массива отверстий размерами 50-100 нм, разделяющих слой графена на участки размерами 100 и более нм. При этом планарность графенового слоя не нарушается, что подтверждается результатами исследования К-си графена методами электронной дифракции (ЭД) и рентгеновской спектроскопии поглощения (РСП). Установлено, что процесс конвертации ОГ в К-си графен при фотомодификации зависит от концентрации гидроксильных групп в ОГ и протекает в течение ~20 минут, после чего при дальнейшем воздействии УФ излучения состав органических групп и наноструктура материала остаются неизменными. В то же время, обнаружено, что в К-ни графене перфорация приводит к появлению однородного массива плотно расположенных отверстий размерами 2-5 нм с плотностью распределения ~ 0.05 нм². Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно силовой микроскопии (АСМ) и РСП было

установлено, что плотное расположение нанометровых отверстий приводит к нарушению планарности графенового слоя, гофрированной поверхности графена с образованием многочисленных плотно расположенных складок. Данные морфологические особенности отсутствуют в пленках К-си графена и исходного ОГ, полученных аналогичными методами, что подтверждает определяющую роль перфорации слоев К-ни графена в наблюдаемом искажении их планарности.

В пятой главе представлены результаты анализа электрофизических свойств и электронной структуры ОГ, вОГ, К-си графена и К-ни графена. Продемонстрировано, что несмотря на перфорированную структуру и присутствие СООН групп, К-си графен характеризуется высокой степенью π -сопряжения, аналогично наблюдаемой в бездефектном вОГ. Это обуславливает незначительные отличия в величине удельного сопротивления К-си графена и вОГ, лежащее в диапазоне значений $\sim 1-3$ кОм/кв. Для К-ни графена напротив обнаружено, что плотное расположение отверстий размерами 3-5 нм приводит к разделению графенового слоя на массив отдельных локализованных доменов с малой величиной π -сопряжения. Это приводит к уменьшению длины локализации носителей заряда и росту удельного сопротивления материала, более чем на четыре порядка превышающему соответствующего значения в вОГ и К-си графене и составляющему 3-10 МОм/кв. Обнаружено, что несмотря на присутствие электроноакцепторных карбонильных групп, значение работы выхода в К-ни графене практически аналогично соответствующему значению в вОГ, составляя 4.5 эВ. Предполагается, что это обусловлено компенсацией электроноакцепторного влияния карбонильных групп присутствием сорбированной воды и ионов щелочных металлов, присутствующих после синтеза материала. Дальнейшие экспериментальные исследования структуры валентной зоны ОГ, вОГ, К-си и К-ни графена продемонстрировали, что присутствие С=О и СООН групп приводит к появлению системы новых электронных состояний области энергий от 4 до 13 эВ ниже уровня Ферми.

Связь новых электронных состояний с присутствием COOH и C=O групп была подтверждена тем, что обнаруженные электронные состояния пропадали после термической обработки К-си и К-ни графена, приводящей к удалению COOH и C=O групп при сохранении их структурных особенностей. Дальнейшее сравнение спектров ПЭС К-си и К-ни графена с модельными системами, представленными молекулами муравьиной кислоты и альдегида, соответственно, позволило установить, что природа всех новых электронных состояний определяется природой молекулярных орбиталей COOH и C=O групп. Кроме того, установлено, что симметрия электронных состояний COOH и C=O групп в К-си и К-ни графене соответствует симметрии молекул муравьиной кислоты и альдегида. Полученные экспериментальные данные демонстрируют важную роль функциональных групп в формировании электронной структуры производных графена. С другой стороны, на основе сравнительного анализа спектров оптического поглощения образцов ВОГ, ОГ, К-си графена и К-ни графена было установлено отсутствие зависимости интенсивности полосы поглощения в области 300 нм, классически связываемой с $n-\pi^*$ электронными переходами в карбоксильных и карбонильных группах, от концентрации данных групп в материале. Отсутствие влияния хромофорных групп на спектр оптического поглощения материалов на основе ОГ также был подтвержден результатами теоретических расчетов.

Благодарности. Выражаю благодарность научному руководителю кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику А.Т. Дидейкину. Выражаю особую благодарность своим друзьям и коллегам – старшим научным сотрудникам М.В. Байдаковой и В.В. Шнитову, научному сотруднику А.В. Швидченко, старшему научному сотруднику Д.А. Кириленко, научному сотруднику С.И. Павлову, старшему научному сотруднику Л.В. Шароновой, ведущему инженеру И.В. Атаманову и технику 1ой категории Т.П. Казанцевой. Отдельно выражаю благодарность доктору физико-математических наук, профессору П.Н. Брункову. Искренне

благодарю сотрудников Российско-Германской лаборатории BESSY II за содействие в проведении экспериментов, а также студентов С.А. Рыжкова, С.Д. Савельева, Р.П. Кустина, Г.А. Антонова за активное и продуктивное участие в проведенных исследованиях. Огромное спасибо моей супруге за моральную поддержку на всех этапах написания диссертационной работы.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Модификация графена и получение его производных как направление исследований в области наноуглеродных материалов

Открытие в 2004 году Геймом и Новоселовым графена [10,11], единичного слоя sp^2 -гибридизованных атомов углерода, образующих гексагональную кристаллическую решетку, стало первым шагом в получении нового типа наноматериалов – двумерных (2D) кристаллов – и вызвало взрыв интереса у исследователей в различных научных и технических дисциплинах [12, 13]. Уникальные электрофизические, механические и оптоэлектронные свойства графена, обусловленные его двумерной структурой и наличием делокализованной системы π -сопряженных связей, стали предметом интенсивных исследований, как теоретических, так и экспериментальных [14-16]. Одновременно с этим, активно изучался и вопрос применения графена в различных технологиях, таких как создание газовых сенсоров и биосенсорных систем, устройств фотовольтаики и электрохимических систем запасания энергии (суперконденсаторы, литий-ионные батареи), новых нанокompозитных и «умных» материалов [17-19]. Однако, уже спустя десятилетие бурных исследований всеобщий интерес сменился увяданием энтузиазма и даже своего рода разочарованием. Такие перемены были вызваны несколькими причинами. Во-первых, несмотря на большое количество методов, разработанных для синтеза графена, оказалось, что переход от получения единичного идеального лабораторного образца к даже мелкомасштабному производству высококачественного графена, демонстрирующего свои уникальные свойства, является крайне сложной задачей, так и не решенной на сегодняшний день [20]. Это с одной стороны

осложняет получение воспроизводимых данных о свойствах материала при его фундаментальных исследованиях, а с другой – не позволяет перейти к полномасштабной реализации разработанных технологий на основе применения графена. Во-вторых, был синтезирован и уже исследовался целый ряд новых двумерных материалов, таких как гексагональный нитрид бора (h-BN), дисульфид молибдена (MoS_2), силицен и т. д., которые продемонстрировали новые уникальные физические и химические свойства, отличные от свойств графена [21, 22]. Наконец, пристальное внимание к графену на старте исследований привело к тому, что за первое десятилетия уже были детально изучены основные особенности его электронной структуры, физических и химических свойств, оставив, как казалось, лишь ряд нерешенных вопросов, в основном связанных с практическими применениями графена [23]. Однако, дальнейшие исследования продемонстрировали наличие большого количества особенностей в физических и химических свойствах графена, проявляющихся при наличии внешних воздействий, взаимодействия с различными поверхностями, газами и жидкостями, которые еще требуют детального изучения и объяснения [24-26]. Интересно, что похожая ситуация ранее уже наблюдалась в отношении другого наноуглеродного материала – углеродных нанотрубок [27].

Одним из следствий спада интереса к исследованию физики графена стало постепенное переключения внимания исследователей на другую особенность этого наноуглеродного материала – вариативность его химической структуры и ее влияние на свойства графена. Помимо того, что графен является двумерным кристаллом, графен в то же время представляет собой и квазибесконечную π -сопряженную макромолекулу из класса полиароматических углеводородов [28]. Это означает, что графен может участвовать в большом количестве химических реакций органического синтеза и химии ароматических соединений. Используя эти реакции, различные органические группы, содержащие галогены (Br, Cl, F, I), халькогены (O, S), пниктогены (N, P, Sb, Bi) или кремний, а также более

сложные функциональные группы, такие как алкил и арилуглеводороды, могут быть ковалентно присоединены к краям или базальной плоскости графена [28-31] (Рисунок 1.1). Кроме того, графен может также подвергаться допированию, когда атомы углерода в графеновой решетке заменяются атомами других элементов, такими как азот, фосфор, сера или бор [32-34]. Совместно с ковалентным присоединением функциональных групп и допированием графена также изменятся и атомарная структура графенового слоя, поскольку данные процессы часто неизбежно сопровождаются внедрением вакансионных дефектов и дефектов Стоуна-Уэйлса, образованием субнанометровых и нанометровых отверстий, формированием складок.

Чем же интересна такая модификация графена и почему она заинтересовала исследователей? Введение функциональных групп, допирование и изменение морфологии слоя графена приводит к реконфигурации π -сопряженного электронного облака за счет частичного преобразования sp^2 -гибридизированных атомов углерода в sp^3 -гибридизованные, а также индуктивного эффекта от присутствия донорных или акцепторных функциональных групп [28, 30, 34]. Как результат, появляется уникальная возможность контролируемо и в широких пределах модифицировать электронную структуру графенового слоя и, следовательно, управлять его физическими и химическими свойствами. Зонная структура и плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, величина и механизм проводимости, работа выхода материала могут быть контролируемо изменены с помощью модификации графена различными функциональными группами или наночастицами металлов [35-38].

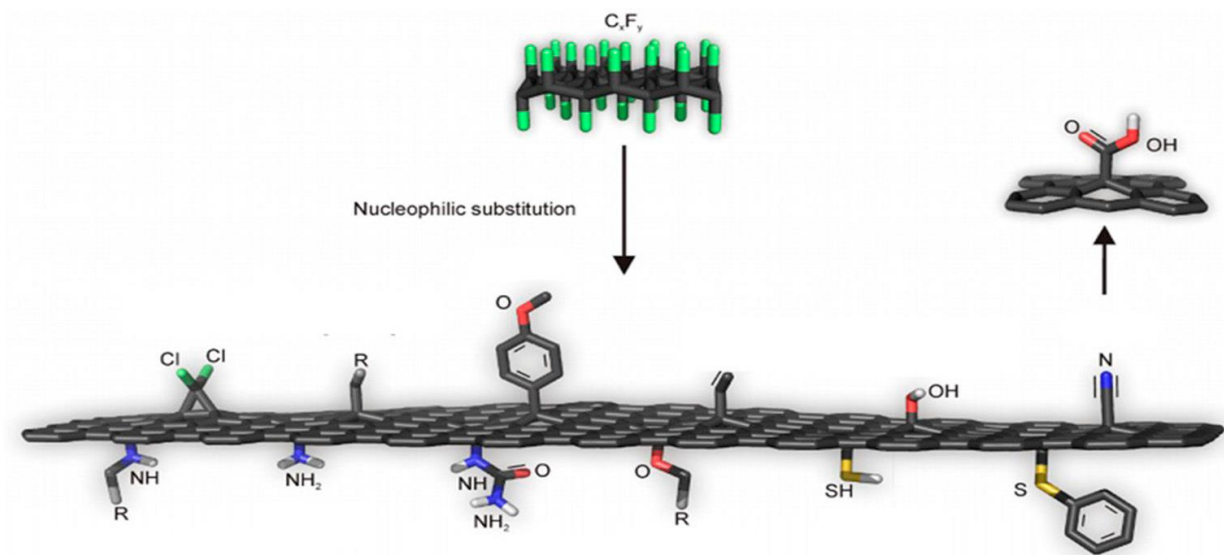


Рисунок 1.1 - схематическое изображение модификации графена различными органическими группами и соединениями, в частности кислородными группами (-OH; -COOH), аминами (NH), галогенами (Cl), тиолами (SH), эфирами (-O-R), ароматическими соединениями (-S-Benz; -O-Benz) [27]

Так, установлено, что внедрение замещающего азота при допировании графена приводит к изменению проводимости графенового слоя. Как показали исследования, это обусловлено участием неподеленной электронной пары на атомах азота в замещающей форме в формировании делокализованной сети π -сопряженной системы в графеновой решетке [39]. Аналогично замещающему азоту, изменение параметров электропроводности графена может обеспечивать и ковалентное присоединение аминных групп, в зависимости от их конфигурации. В частности, при расположении аминных групп на краях, когда неподеленная электронная пара участвует в формировании π -сопряженной электронной системы графена, наблюдается эффект п-допирования графена и рост его проводимости [40]. Кроме того, наблюдается и снижение работы выхода [41]. В то же время, при ковалентном присоединении аминных групп к базальной плоскости графена неподеленная электронная пара азота не участвует в формировании облака делокализованных π -электронов, однако приводит к локализации электронов из графенового слоя. Это вызывает обеднение электронной плотности

графенового слоя и р-допирование слоя, по аналогии с допированием графена азотом в пиррольной или пиридиновой формах [42].

В случае модификации графена кислородсодержащими группами также можно ожидать существенного изменения параметров электрофизических свойств графена, что обусловлено электрон-акцепторным эффектом данного типа органических групп [43]. Присутствие карбоксиллов и карбониллов может вызывать смещение уровня Ферми, а также оказывать влияние на величину локализации носителей зарядов в графене [44]. Ранее проведенные исследования модификации графена наночастицами различных металлов также указывают на наличие существенных изменений в электронной структуре и, соответственно, электрофизических свойствах графенового слоя [45, 46]. В частности, было показано, что адсорбированные наночастицы благородных металлов (Au, Pt, др.) вызывают снижение работы выхода графенового слоя [47]. Предполагается, что это связано с локальным изменением плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми в результате взаимодействия π -сопряженной системы электронов в графене с зарядовыми состояниями на поверхности металлических наночастиц. Смещение положения уровня Ферми также вызывает и изменение величины и параметров проводимости графенового слоя [48].

Неудивительно, что в последние годы вопрос получения и исследования производных графена, в которых частично или полностью изменяется химическая структура графена, стал предметом новой волны исследований в области нанокремниевых материалов. Было синтезировано большое семейство производных графена, функционализированных графенов. Под функционализированным графеном понимается графеновый слой, края или базальная плоскость которого ковалентно модифицированы определенной органической группой, атомами допирующих элементов, или их комбинацией в заданной концентрации не менее 1 ат.%. Функционализация может также сопровождаться структурной модификацией графенового слоя, такой как

образование наноразмерных отверстий или искажение планарной структуры графена (Рисунок 1.1).

В зависимости от степени функционализации, то есть относительного количества атомов углерода в графеновой решетке, связанных с модифицирующими органическими группами или допирующими атомами, ФГ разделяются на стехиометрические и нестехиометрические. В первом случае функциональные группы ковалентно присоединены к каждому атому углерода графенового слоя и $C/X = 1$, где C - общее количество атомов углерода в слое графена, X - количество ковалентно функционализированных атомов углерода. Другими словами, такая производная может быть описана формулой $C_{1.0}X_{1.0}$, где X относится к модифицирующей органической группе. К настоящему времени получено только две стехиометрические производные графена - графен, ковалентно модифицированный атомами фтора (C-F) и водорода (C-H), названные флюорографеном и графаном соответственно [49, 50].

В то же время, управляемая модификация электронной структуры и физических свойств между двумя предельными состояниями, соответствующими чистому графену и флюорографену/графану, достигается путем синтеза большого количества нестехиометрических ФГ, в которых π -сопряженная электронная система только частично и локально модифицируется ковалентным присоединением органических групп и допированием замещающими атомами. Среди них необходимо выделить оксид графена - слой графена, базальная плоскость и края которого ковалентно модифицированы набором кислородсодержащих групп [51, 52] (Рисунок 1.2). Изначально рассматривавшийся просто как стартовый материал для синтеза чистого графена, ОГ почти сразу же заинтересовал исследователей как уникальный пример изменения электронных и оптических свойств графена в результате его химической модификации [24]. Простота и масштабируемость синтеза ОГ посредством жидкофазного расслоения графита совместно с присутствием кислородсодержащих групп, которые могут быть заменены на

другие органические молекулы, сделали ОГ идеальной платформой для дальнейшего получения производных графена. Это существенно отличает ОГ от графена, который не только сложно получить в больших масштабах, но и сложно модифицировать вследствие его химической инертности, что требуется использования специфических реагентов или сложных методов (обработка плазмой, ионным пучком, т.д.) [30]. Как результат, ОГ стал одной из ключевых производных графена, активно исследуемых на сегодняшний день и используемых для дальнейшего получения различных функционализированных графенов.

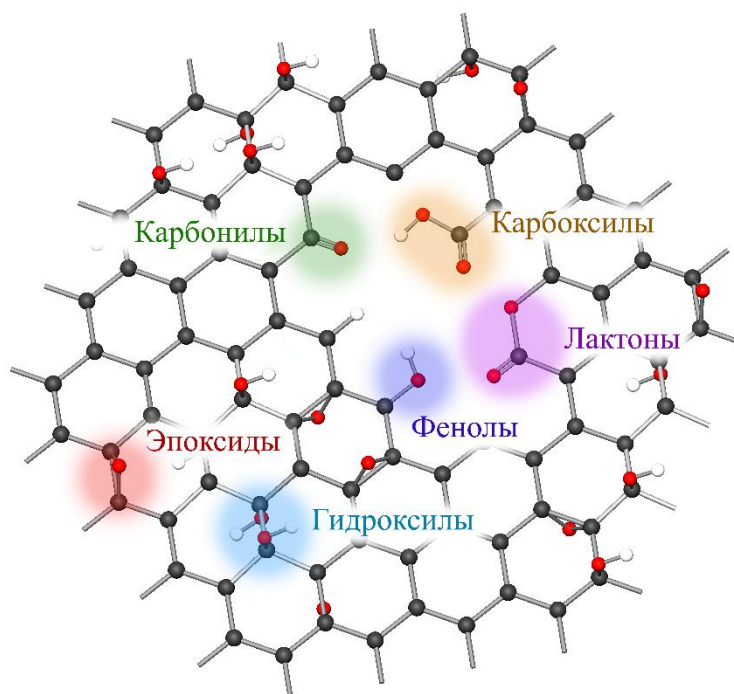


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение оксида графена, демонстрирующее основные кислородсодержащие группы, присутствующие на поверхности и краях графеновой плоскости

1.2. Оксид графена: история получения и возможности управления химическим составом

История оксида графена началась задолго до того, как был предложен термин «графен». Все началось с оксида графита, синтез которого был

предложен еще в 1859 году французским химиком Brodie [53]. Полученное вещество было названо графитовой кислотой или, по-другому, оксидом графита. Структура, химические свойства и способы получения оксида графита исследовались в течение второй половины 19ого века и весь 20ый век [51], не вызывая какого-то особого интереса. Все изменилось с открытием графена – бум вокруг этого материала возродил интерес научного сообщества к оксиду графита. Было обнаружено, что в водной среде оксид графита на самом деле расслаивается до единичных слоев оксида графена, что вызвано кулоновским отталкиванием одинаково заряженных функциональных групп на поверхности и краях каждого отдельного слоя оксида графена.

Здесь необходимо подчеркнуть, что оксид графена и оксид графита – разные материалы, хотя эти названия часто используются как синонимы. Первый представляет собой одиночный слой графена, ковалентно модифицированный кислородными фрагментами, тогда как второй – это стопка слоев оксида графена, которые не разделились из-за недостаточной степени окисления и сохранения взаимодействия слоев посредством сил Ван-дер-Ваальса (Рисунок 1.3). Вообще говоря, стоит отметить, что номенклатура графеновых материалов, включая его производные, все еще архаичная и не систематизирована. В литературе часто можно встретить совершенно произвольное и, зачастую, некорректное наименование производных графена. Эта тема подробно освещена в статье от редакции журнала *Carbon* [54], что еще раз показывает, что тематика производных графена находится только в активной стадии развития.

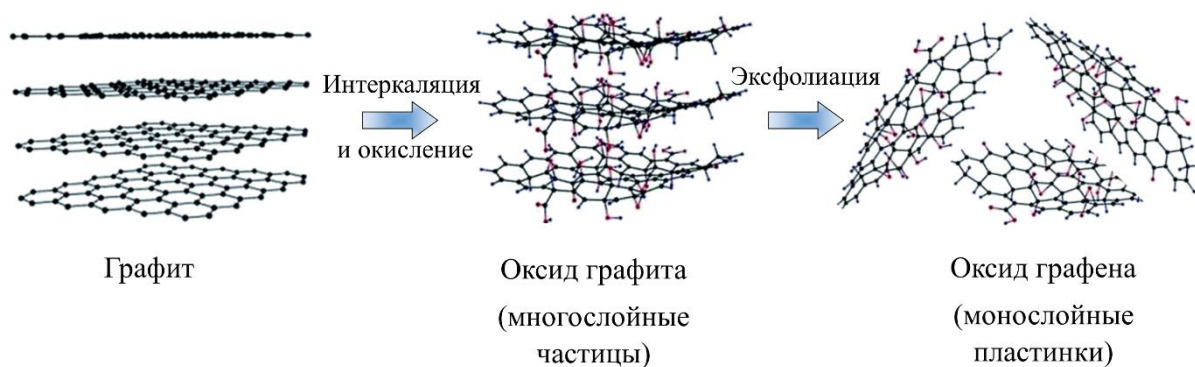


Рисунок 1.3 – Схема синтеза оксида графена на основе интеркаляции и окисления графита с получением оксида графита и дальнейшей эксфолиацией многослойного оксида графена до монослойного оксида графена

ОГ представляет собой нестехиометрическую производную графена, которая может быть описана формулой $C_xH_yO_z$ с средним содержанием водорода, соответствующим $y = 0.8$, тогда как соотношение углерода и кислорода (так называемая степень окисления, C/O) может варьироваться от 1.5 до 2.5 [51, 52]. Поверхность и края слоя графена в ОГ модифицированы большим набором кислородсодержащих функциональных групп, таких как гидроксилы, эпоксиды, карбоксилы, карбонилы, сложноэфирные и лактольные структуры, пероксиды и т. д. [55]. Химическая структура ОГ была предметом жарких дискуссий и интенсивных исследований сразу после «повторного открытия» этого наноуглеродного материала.

Множество моделей, от моделей Hofmann и Ruess до моделей Lert-Klinowski и Dekany [56, 57], было предложено для описания химического состава и структуры оксида графена (Рисунок 1.4). На сегодняшний день было установлено, что несмотря на большое разнообразие кислородсодержащих групп, основная их часть в составе ОГ представлена четырьмя типами: гидроксильными ($C-OH$) и эпоксидными ($C-O-C$) на поверхности графенового слоя и карбоксильными ($COOH$) и карбонильными ($C=O$) на его краях. Гидроксильные и эпоксидные группы хаотично распределены по поверхности графенового листа, позволяя выделить в нем два типа областей – окисленные, с sp^3 -

гибридизованными атомами углерода, и графитовые, представленные немодифицированными sp^2 -гибридизованными атомами углерода, формирующими так называемые sp^2 -домены. В зависимости от степени окисления ОГ относительная доля этих областей может изменяться, что отражается в изменении соотношения C/O и, в свою очередь, определяет физические свойства ОГ.

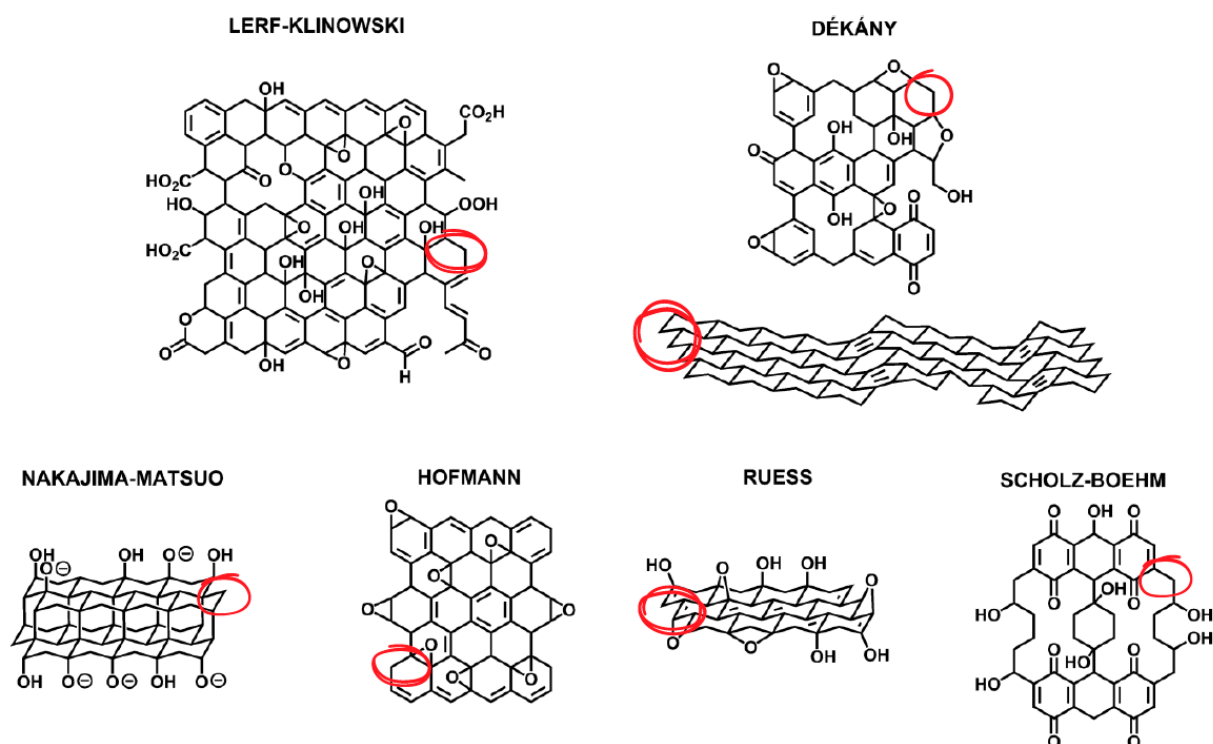


Рисунок 1.4 – Модели химической структуры оксида графена: современные (верхний ряд) и предлагавшиеся ранее, на первых этапах исследований оксида графена (нижний ряд) [42]

Структурно, частицы ОГ представляют собой пластинки толщиной ~ 0.8 нм, что соответствует одному слою графена, содержащему кислородсодержащие группы, с пространственными размерами от сотен нанометров до сотен микрометров (Рисунок 1.5). Экспериментальные наблюдения с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения также показали, что в слоях ОГ можно выделить не

графитовые и окисленные области, но также и наличие вакансионных дефектов, а также суб-нанометровых и нанометровых отверстий с размерами менее 5 нм^2 [58]. Наличие данных дефектов связано с исходным структурным несовершенством графита, из которого синтезируется ОГ, а также процессом окисления, в ходе которого может происходить частичное разрушение слоя графена.

Развитие подходов к синтезу ОГ и методов, применяемых для его изучения, продемонстрировали, что степень окисления, конкретный состав кислородных групп, дефектность графенового слоя и степень эксфолиации оксида графита до оксида графена, можно контролировать путем выбора определенного метода синтеза и параметров в нем. В частности, первые методы синтеза ОГ, предложенные Brodie, Staudenmaier и Hofmann, основанные на использовании смеси KClO_3 с HNO_3 или H_2SO_4 приводят к получению ОГ с высоким отношением C/O, порядка 2.5-2.7, введению N-содержащих функциональных групп, в частности нитратов, а также функционализации преимущественно эпоксидами базальной плоскости с низким содержанием краевых карбоксиллов и карбониллов (менее 1 ат.%) [59, 60]. Более высокая степень окисления, с соотношением C/O менее 2, достижение высокой концентрации карбоксильных и карбонильных групп, до ~2-3 ат.%, удастся достигнуть синтезом ОГ по методу, предложенному Hummers и Offerman [61, 62]. В основе метода лежит замена KClO_3 в качестве окислителя на KMnO_4 и добавление NaNO_3 .

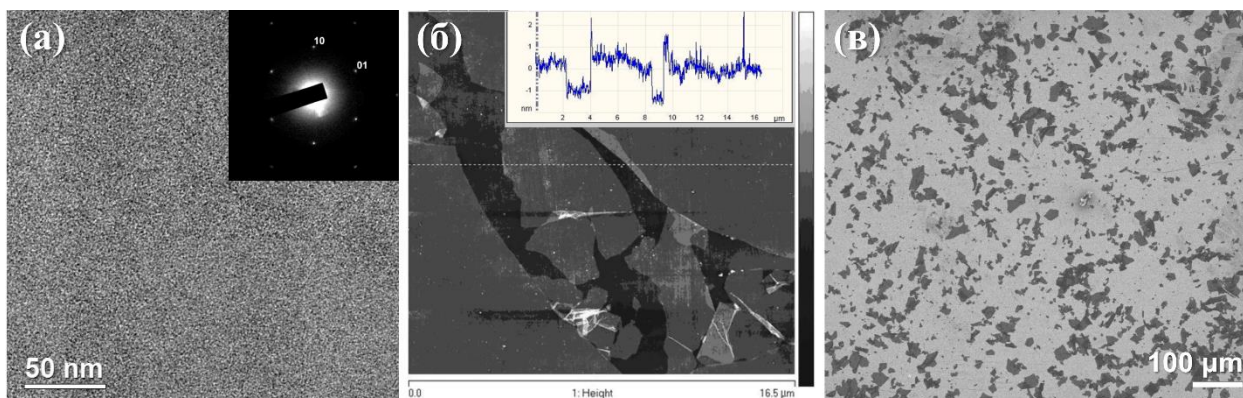


Рисунок 1.5 – (а) Изображение слоя ОГ, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Вставка – картина электронной дифракции. (б) Изображение нескольких пластинок ОГ, полученное методом атомно-силовой микроскопии. Вставка – профиль высоты, снятый вдоль пунктирной линии на представленном изображении и демонстрирующий монослойную структуру пластинок ОГ. (в) Снимок массива пластинок ОГ на поверхности кремния, полученный методом сканирующей электронной микроскопии

Здесь необходимо отметить, что в случае крупных чешуек графита, с размерами более 50 мкм, оксид графена, получаемый описанными методами, обладает низким структурным совершенством с большим количеством дефектов, а именно отверстий, разрывов и складок из-за реакции окисления [63]. Решение этой проблемы было предложено Marcano с соавторами в рамках метода, известного как Tour method, который стал наиболее популярным среди других вариантов получения ОГ на сегодняшний день [52]. Авторы предложили использовать вместо концентрированной серной кислоты смесь H_2SO_4 и H_3PO_4 (9:1), увеличив концентрацию KMnO_4 в реакционной смеси. Кроме более высокого структурного совершенства, ОГ полученный с помощью Tour method, позволяет добиться дальнейшего снижения отношения C/O до 1.7-1.9 и увеличению концентрации краевых кислородсодержащих групп (карбониллов / карбоксиллов) до 3-3.5 ат.% [64].

Существенное увеличение относительного содержания в ОГ кислородсодержащих групп, расположенных на краях, может быть достигнуто окислением графита с использованием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе H_2SO_4 в

присутствии NaNO_3 , впервые предложенного в 2010 году [65]. ОГ, полученный этим методом, имеет низкую степень окисления ($\text{C/O} = 2.8\text{-}3.1$) [66, 67] из-за малого содержания гидроксиллов и эпоксидов на базальной плоскости. В то же время общая концентрация карбоксиллов и карбониллов оказывается выше чем в ОГ, полученном классическими методами Хаммерса или Тура, и достигает 4-5 ат.%, как было продемонстрировано методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения. В результате этот метод предоставляет интригующую возможность получать не полностью окисленный ОГ с большим количеством химически активных карбоксильных групп без необходимости дополнительных стадий обработки ОГ. Кроме того, предполагается, что окисление графита смесью $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 , используемых в различных относительных концентрациях, может позволить получать ОГ с управляемой степенью окисления и, что более важно, относительным содержанием карбоксиллов, карбониллов и гидроксиллов/эпоксидов.

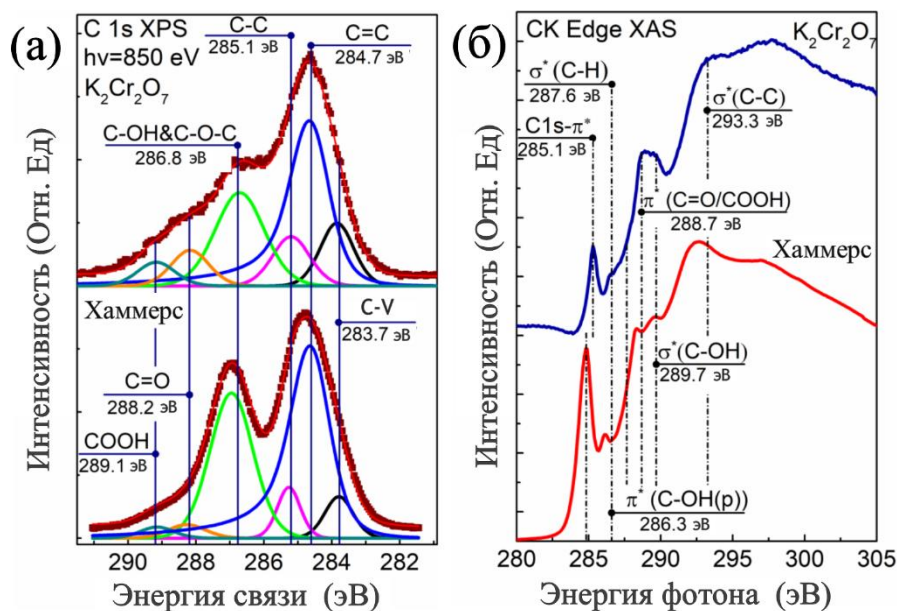


Рисунок 1.6 – (а) Рентгеновские фотоэлектронные спектры и (б) рентгеновские спектры поглощения ОГ синтезированного методом Хаммерса (снизу) и используя в качестве окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

1.3. Восстановление и функционализация ОГ как метод получения производных графена

Как уже упоминалось выше, в качестве ключевого направления в применении ОГ рассматривалось его преобразование в чистый графен с помощью так называемого процесса восстановления – внешнего воздействия (химического, термического, др.) для удаления всех кислородсодержащих групп с восстановлением исходной π -сопряженной системы графеновой решетки и, соответственно, его электронной структуры и физических свойств. Ожидалось, что такой подход станет простым путем к крупномасштабному и дешевому производству графена. Были предложены десятки различных методов восстановления ОГ – от классического отжига материала при высоких температурах (600-800 °С) до использования различных бактерий и экстрактов растений [35, 68]. Однако, полученный материал, восстановленный оксид графена, по своим свойствам и структуре всегда оказывался далек от теоретически исследуемого идеального графена и графена, синтезированного с помощью механического расщепления графита или метода химического осаждения из газовой среды (CVD) [69]. Это связано с неполным удалением кислородсодержащих групп и появления структурных дефектов во время процесса восстановления, которые наблюдаются при использовании любого из разработанных методов. Другой серьезной проблемой было загрязнение ОГ остатками восстановителя при использовании химических методов преобразования ОГ в вОГ (Рисунок 1.7). Также, типичные значения отношения C/O, достигаемые при восстановлении ОГ, составляют примерно 12-40 [68], т.е. один атом кислорода на 12-40 атомов углерода. Это более чем на порядок ниже соответствующих значений в графене, полученном методом CVD. Единственный имеющийся на сегодняшний день метод восстановления ОГ, обеспечивающий $C/O > 75$ и незначительное количество структурных дефектов – это высокотемпературный отжиг при 1000-1100 °С в инертной атмосфере – процесс, сопоставимый по своей сложности и производительности с получением CVD графена. Как результат,

восстановление ОГ стало считаться неким второстепенным методом производства графена для нескольких технологических направлений, где качество графена не является определяющим фактором. И несмотря на то, что большое количество новых экологичных, простых и высокопроизводительных методов восстановления ОГ продолжается разрабатывается, эта стратегия синтеза чистого графена, который бы обладал так желаемыми физическими свойствами, по большей части признана тупиковой.

Однако все меняется, если мы перейдем от рассмотрения процесса восстановления ОГ в качестве способа получения чистого графена к его рассмотрению с позиции синтеза слоя функционализированных графенов. В рамках этой концепции первоначальное присутствие кислородсодержащих групп в ОГ, их тенденция к сохранению или замещению другими органическими группами, а также внедрение атомов других элементов в графеновую решетку при восстановлении моментально превращаются из недостатка в преимущество. Целью восстановления и модификации ОГ становится изменение типа, количества и пространственного распределения модифицирующих органических групп или допирующих атомов, обеспечивая контроль над степенью π -сопряжения, локальной электронной структурой и оптическими свойствами графеновых слоев (Рисунок 1.7) [26, 28, 34]. Введение дефектов, сопровождающее процессы модификации и получения производных графена в рамках данной концепции, также становится полезной особенностью, открывая еще одну возможность управлять электронной структурой и свойствами графена как следствие изменения заселенности локализованных электронных состояний на краях графенового листа.

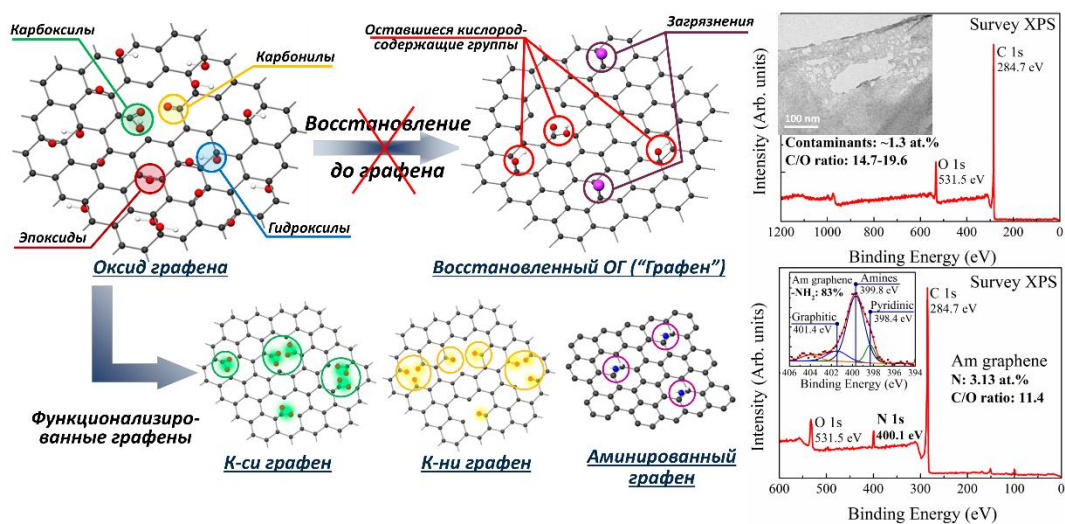


Рисунок 1.7 – Визуализация перехода от концепции получения графена из ОГ, сопряженного с большим количеством дефектов и загрязнений, к синтезу функционализированных графенов, используя реакционную способность ОГ

В получении производных графена на основе модификации оксида графена с ковалентно присоединенными функциональными группами можно выделить три основных направления: а) модификация ОГ с удалением и частичной заменой кислородсодержащих функциональных групп другими органическими группами, содержащими азот, серу и т.д.; б) селективное восстановление или окисление ОГ с сохранением или увеличением концентрации определенной кислородсодержащей группы; в) восстановление ОГ с использованием азотсодержащих соединений для допирования графеновой решетки азотом.

Замена кислородсодержащих групп в оксиде графена на функциональные группы, содержащие галогены (F, Cl, Br, I), халькогены (O, S), пниктогены (N, P), кремний и другие химические элементы, является основной стратегией получения ФГ. Галогенированные графены, включающие в себя флюорографен, являются одним из самых крупных семейств производных графена и ОГ. Флюорографен может быть легко получен на основе модификации ОГ с использованием различных реагентов, включая плавиковую кислоту, диэтиламиносеры трифторид и другие фториды серы и т.д. [70, 71]. На основе данных подходов можно получать

флюорографен с желаемым содержанием атомов фтора и группами CF, CF₂ и CF₃, причем две последние будут располагаться на краях графеновой решетки [72]. Функционализация атомами фтора приводит к нарушению делокализованной π -сопряженной системы графенового листа и ее разделению на отдельные sp^2 -домены, по аналогии с ОГ. Однако, в отличие от кислородсодержащих групп, ковалентно присоединенный фтор обладает большей стабильностью в диапазоне температур до 200 °С, что делает применение флюорографена более практичным по сравнению с ОГ. Помимо фторированного графена, обладающего в настоящее время представляет интерес производные графена на основе функционализации бромом и йодом. Как было показано Jankovsky и др., функционализация графена бромом с помощью реакции Бородина — Хундикера позволяет добиться внедрения до 6,4 ат.%, что приводит к высокой термической стабильности материала при его низкой теплопроводности, а также выраженным электрохимическим свойствам [73]. Что касается функционализации графена йодом, Simek с соавторами продемонстрировал возможность ковалентного присоединения атомов йода при обработке ОГ йодом или йодистоводородной кислотой в автоклаве [74]. Соотношение C/O в полученном ФГ составило 20-24, концентрация йода составляет всего лишь 3.3 ат.%, что позволяет в несколько раз увеличить электронную проводимость графенового слоя, добиваясь значений порядка 30000 См/м при среднем значении электропроводности немодифицированного ВОГ порядка 100-300 См/м.

Аминированный графен представляют собой еще одну производную ОГ, активно исследуемую на сегодняшний день. Это связано с тем, что амины позволяют легко в дальнейшем модифицировать полученный ФГ посредством амидного связывания, а также обеспечивают настраиваемую модификацию электронных и оптических свойств графенового слоя. Различные алифатические и ароматические амины могут присоединены к слою графена в ходе его восстановления посредством нуклеофильной реакции между аминсодержащими реагентами и эпоксидами [75-77]. Простой метод введения

до 3-5 ат.% аминов был предложен на основе гидротермальной обработки ОГ водным раствором аммиака, приводящая к замене эпоксидов на 5-6 ат.% аминов [76]. Другой подход для получения аминированного графена был предложен Zhang с соавторами используя реакцию перегруппировки Хоффмана в ОГ [77], позволяя добиваться концентрации аминных групп порядка 4 ат.%. Обширный интерес к аминированию графена заключается в значительных изменениях электрофизических и оптических свойств материала при добавлении аминных групп. Так, было продемонстрировано, что внедрение ароматических аминов приводит к снижению работы выхода в графеновом слое, с 4.3 эВ до 3.8 эВ [42]. При этом, снижение работы выхода носит локальный характер, что определяется плотностью и конфигурацией расположения аминных групп. Кроме работы выхода, добавление аминных групп позволяет увеличить электропроводность материала, а также управлять формой спектра и величиной квантового выхода фотолюминесценции материала [78]. В то же время, как было показано в ряде работ, внедрение как алифатических, так и ароматических аминных групп не приводит к появлению электронных состояний вблизи уровня Ферми и отражается только на изменении ПЭС в области энергий от -10 до -20 эВ по отношению к уровню Ферми [79].

Селективное восстановление или окисление ОГ с сохранением или даже увеличением концентрации определенной кислородсодержащей группы является еще одним подходом к получению функционализированных графенов. Наиболее активно исследуется вопрос получения карбоксилированной формы графена рамках модификации методов жидкофазного окисления графита и пост-обработки ОГ. Такой интерес связан с хорошо известной химией производных карбоновых кислот в органическом синтезе и эффективности карбоксильных групп для дальнейшей модификации графенового слоя посредством ковалентного связывания различных наночастиц, биомолекул, полимеров и т. д. Кроме того, Ziólkowski и др. [80] показали, что карбоксилированный графен может быть использован

для создания электродов с избирательной чувствительностью к катионам UO_2^{2+} . В то же время, Kumar с соавторами продемонстрировали эффективность применения карбоксилированного графена в качестве мембран, способных удалять из водных растворов ионы тяжелых металлов, таких как Cd^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} [81].

Как правило, карбоксилированный графен получают в рамках селективного химического или термического восстановления ОГ, обеспечивающих сохранение карбоксильных групп. Это может быть или низкотемпературный отжиг при 150-200 °С, что ниже температуры диссоциации карбоксильных групп [82], или воздействие ряда агентов-восстановителей, таких как борогидрид натрия [83], диоксид тиомочевины или гидразин гидрат [84, 85]. Однако концентрация карбоксильных групп в исходном ОГ довольно низкая, варьируясь от 2 до 4 ат.%. Максимальное достигаемое значение на сегодняшний день значение - ~6 ат.% карбоксильных групп, обеспечиваемое синтезом ОГ с помощью окисления графита окислением дихроматом калия [62, 66]. Этого количества карбоксильных групп недостаточно как для практических приложений, так и для фундаментальных исследований, в частности анализа влияния данной кислородсодержащей группы на электрофизические и оптические свойства графенового слоя. Как результат, стоит задача разработки методов восстановления ОГ, которые не просто селективно сохраняли бы карбоксильные группы, а значительно, в несколько раз, увеличивали их концентрацию и при этом позволяли удалять иные функциональные группы. Единственным представленным в литературе методом, позволяющим добиться данной цели, является модификация ОГ с использованием реакции Кольбе-Шмитта, которая была предложена в работе Pumera и др. в 2018 г. [86]. Авторам удалось достичь концентрации карбоксильных групп до 11 ат.% при незначительном содержании других кислородсодержащих групп. Однако, описанный метод сложен в практической реализации и активно ищутся

альтернативные пути получения карбоксилированной формы графена с таким содержанием карбоксильных групп.

Несколько меньшее внимание уделяется карбонилированной производной графена, хотя данные кислородсодержащие группы могут действовать как центры нековалентной координационной связи, вносить существенный вклад в обратимую псевдоемкость электродов на основе графеновых материалов или обеспечивать связывание катионов металлов [87-89]. Кроме того, карбонильные группы более стабильны, чем все остальные кислородсодержащие группы и легко могут быть сохранены при восстановлении ОГ рядом химических реагентов или низкотемпературным отжигом. Проблема заключается, как и в случае получения карбоксилированного графена, в низком исходном содержании карбонильных групп в исходном ОГ - около 2-3 ат.%. Это снова приводит к необходимости разработки методов селективного восстановления ОГ не просто с сохранением, а с увеличением концентрации карбонильных групп. На сегодняшний день в литературе не представлены работы, демонстрирующие получения карбонилированного графена с концентрацией карбониллов более 8 ат.% при отсутствии иных функциональных групп.

Необходимо отметить, что карбоксильная и карбонильная группы могут располагаться только на краях графеновых пластинок, что обусловлено их стереохимической структурой [90]. Таким образом, в случае получения производных графена с большим количеством карбоксильных и карбонильных групп, превышающим в несколько раз соответствующие значения в исходном ОГ, следует ожидать и структурные изменения пластинок графена, которые будут приводить к увеличению протяженности края графенового слоя. Это может быть или перфорация графенового слоя, т.е. образование сети наноразмерных отверстий в пластинках карбонильной и карбоксильной форм графена, или разрушение больших, размерами в несколько десятков микрометров, пластинок графена на множество мелких, размерами от сотен нанометров до единиц микрометров. В таком случае при

одинаковой массе материала общая протяженность краев графеновых слоев также увеличивается. Как следствие, крайне важным становится анализ морфологии и структуры карбоксилированной и карбонилированной форм графена, поскольку как изменение размеров пластинок графена, так и появление отверстий в графеновой решетке оказывает значительное влияние на электрофизические, теплофизические и оптические свойства материала [91-93]. Кроме того, в случае перфорации графенового слоя, можно ожидать, что изменение свойств материала будет определяться размерами и плотностью расположения отверстий [94]. Как следствие, разработка метода получения данных производных графена вместе с дальнейшим подробным анализом их морфологии в зависимости от параметров функционализации на сегодняшний день является важной задачей в рамках исследований и применения производных графена.

1.4. Допирование графена и его производных азотом

Еще одним подходом к получению производных графена, стало его допирование азотом (N-допирование), рассматриваемое многими коллективами как наиболее перспективное и широко изученное направление в получение функционализированных графенов. Благодаря тому, что атомы азота и углерода близки по своему атомному радиусу, а также особенностям электронной конфигурации атома азота, он может легко замещать атомы углерода в графеновой решетке. В зависимости от окружения, внедренный азот может присутствовать в разных формах – пиридиновой, пиррольной, в форме замещающего азота (часто называемый графитовым, “graphitic-N”), пиразолов, а также в виде пиридин-N-оксида (Рисунок 1.8). Наличие азота в различных формах оказывает существенное влияние на электронную структуру графена из-за вклада неподеленной электронной пары атома азота в формирование π -сопряженной системы графена и локальное распределение плотности заряда. В частности, допирование атомами азота позволяет

превращать графен в полупроводник p- или n-типа, что сопровождается появлением запрещенной зоны [95]. Несколькими научными группами было показано, что N-допированный графен может обладать повышенной каталитической активностью и выступать в качестве катализатора реакций восстановления кислорода (ORR), электролитического выделения водорода и кислорода [96]. Сообщается, что допирование графена азотом приводит к увеличению биосовместимости материала [97], появлению магнитных свойств [98, 99].

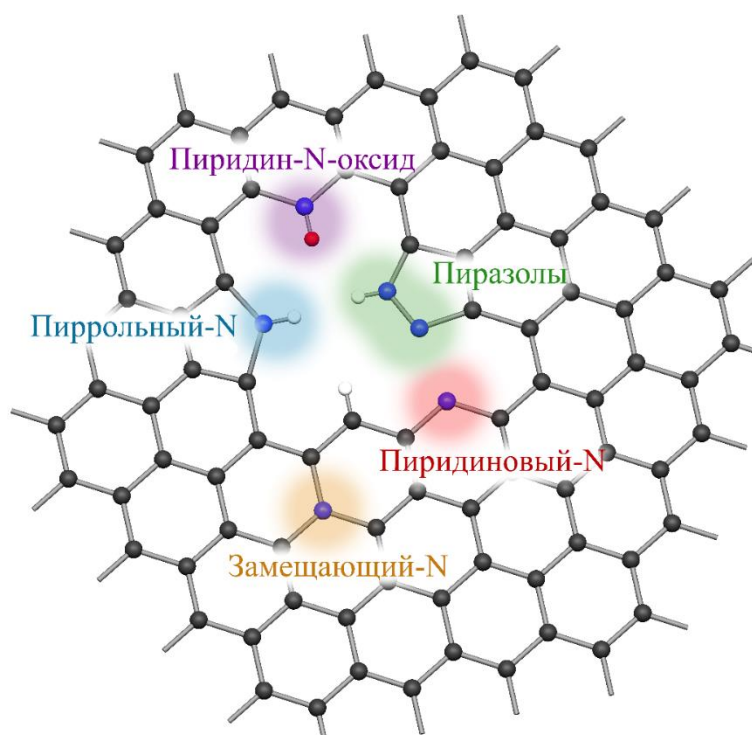


Рисунок 1.8 – Схема, демонстрирующая возможные состояния азота, встроенного в решетку графена

К настоящему времени было разработано множество методов допирования графена азотом, основанные на плазменной обработке или электрохимической модификации графена [100, 101], выращивании N-допированного графена методом модифицированного химического осаждения из паровой фазы (CVD) [102], синтезе или восстановлении ОГ с использованием азотсодержащих химикатов (нитрат натрия, гидразингидрат, меламин, амитрол и др.) [39, 103, 104]. Обычно, главной целью при разработке

методов N-допирования графена рассматривается достижение максимальной концентрации внедренного азота. На сегодняшний день удалось добиться значений порядка 10.9–13.4 ат.% [34, 104]. Однако, доминирующая конфигурация внедренного азота играет не меньшую, и даже более важную роль. Это обусловлено тем, что конфигурация связывания азота с атомами углерода графеновой решетки определяет пространственную локализацию неподеленной пары электронов атома азота, а также его электроакцепторный или электродонорный эффект [105]. В случае замещающего азота, неподеленная электронная пара ориентирована ортогонально плоскости графеновой решетки, участвуя в образовании π -сопряженной системы графена, что приводит к росту степени делокализации π -электронов и, как результат, увеличению электропроводности. Кроме того, в данном случае азот проявляет электродонорный эффект с эффективным зарядом $-0,28e$, что приводит к n-допированию графена и смещением точки Дирака на $-0,390$ эВ [106]. В пирролах и пиразолах неподеленная пара электронов азота также участвует в π -связывании с увеличением степени сопряжения π -связей [39], увеличивая длину локализации при прыжковом механизме транспорта зарядов [107]. Однако из-за краевой конфигурации в данном случае пирролы вызывают эффект p-допирования со сдвигом точки Дирака на $+0,460$ эВ при эффективном заряде порядка $0.25-0.4e$ [106, 108]. Аналогично, p-допирование графена было обнаружено и для пиридинового азота: сдвиг точки Дирака на $+0.330$ эВ при эффективном заряде на атоме азота в данной конфигурации $+0.19e$. Однако неподеленная пара электронов в пиридиновом азоте лежит в плоскости графеновой решетки и не участвует в формировании π -сопряженной системы. Это приводит к отсутствию значительного влияния пиридинового азота на проводимость в графене, но в сочетании с искажением связей C-C, которые окружают азот в данной конфигурации обеспечивает высокую химическую активность материала [109, 110].

Таким образом, поскольку концентрация и форма допирующего азота играют ключевую роль в модуляции различных свойств графена, сегодня

предпринимаются интенсивные усилия по разработке эффективных методов допирования графена с азотом, внедренным в заданной форме, и детальному анализу влияния на различные свойства материала, в частности характер и величину электропроводности материала. Одной из возможных стратегий является внедрение азота в ходе синтеза ОГ. Варьируя параметры функционализации ОГ, его размеры и степень дефектности, а также тип азотсодержащего модифицирующего агента можно добиваться допирования графена азотом преимущественно в одной форме [111-113]. Кроме того, такой подход существенно облегчает производство графена допированного азотом, поскольку ОГ может быть синтезирован в масштабах до нескольких тонн в месяц, а внедрение азота непосредственно в ОГ снимает ограничения на применяемый метод его восстановления до графена. В частности, в данном случае не требуется использования азотсодержащих агентов-восстановителей или соответствующей среды восстановления. Это позволяет использовать методы фотовосстановления ОГ используя литографические шаблоны [114] или проводить дальнейшую модификацию ОГ, уже допированного азотом, с помощью методов жидкофазной химии. Более того, в ряде областей, например, для создания систем доставки лекарств и биовизуализации на основе фотолюминесцентных пластинок ОГ [115], требуется допирование азотом именно ОГ, а не графена. Это связано с гидрофильностью ОГ, в отличие от недиспергируемого в водной среде графена. В то же время, использование обычных процедур допирования ОГ азотом во время его восстановления не позволяет решить вышеуказанные задачи. И последнее, но не менее важное: традиционные подходы к допированию графена азотом на основе использования ОГ приводят к образованию гидрофобных вОГ и графена, которые агрегируют в водной среде или органических растворителях из-за π - π взаимодействия индивидуальных графеновых слоев [116].

Отдельно необходимо отметить, что вышеуказанная вариативность в использовании методов восстановления ОГ также открывает дополнительные возможности в управлении конфигурации допирующего азота в результате

конвертации одних форм в другие. Пример таких трансформацией состояний внедренного азота был ранее продемонстрирован в работе Schultz с соавторами [117]. Данной научной группой было показано, что термический отжиг пленок ОГ, модифицированных, например, аминными группами (концентрация N до 6.4 ат.%), позволяет добиваться конвертации данных групп сначала в пиридиновую форму азота, а затем в замещающий азот при постепенном увеличении температуры нагрева. Использование подобных подходов к обработке ОГ, допированного азотом, позволит добиться получения графеновых производных, содержащих преимущественно одну форму внедренного азота и изучить ее влияние на свойства материала.

Однако, несмотря на отдельные успехи, как в разработке методов допирования ОГ на стадии синтеза, так и в исследованиях последующей конвертации азотных примесей делаются лишь первые шаги. Это делает исследование процессов внедрения азота в ОГ и трансформации допирующих примесей крайне актуальной задачей, решение которой позволит добиться значительного прогресса в производстве и применении графеновых материалов в оптоэлектронных устройствах, а также в качестве электродных материалов для электрохимических источников и катализаторов.

1.5. Производные графена как платформа для исследования свойств графеновых материалов

Результатом разнообразной функционализации графена и получения большого семейства его производных стало существенное расширение областей применения данного класса нанокуглеродных материалов в различных практических приложениях. Однако кроме расширения областей и эффективности потенциального применения графеновых материалов в различных технологиях, получение и исследование различных производных графена также открывает возможности и в изучении фундаментальных свойств нанокуглеродных материалов и двумерных кристаллов. В частности, появляется возможность проверки различных теорий и моделей, описывающих влияние тех или иных структурных факторов,

морфологических особенностей или присутствия органических групп на физические свойства материала.

В частности, сегодня проводится большое количество исследований, как теоретических, так и экспериментальных, которые направлены на то, чтобы установить влияние определенной кислородсодержащей группы (карбоксовой, карбонильной, гидроксильной, эпоксидной), соотношение sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода, общей протяженности системы π -сопряженных связей и среднего размера sp^2 -доменов на механизмы фотолюминесценции и оптического поглощения в ОГ [32, 118-123]. Однако нестехиометрический химический состав [28, 124], его прогрессивное изменение даже при отсутствии внешних эффектов из-за реакции взаимопревращения между кислородными функциональными группами и структурная неоднородность в совокупности не позволяют однозначно установить взаимосвязь между структурой и свойствами в таких материалах, как ОГ, ВОГ и других сложных производных графена. К настоящему моменту было сформировано и обсуждается большое количество противоречащих друг другу моделей описания фотолюминесценции (ФЛ) в производных графена и ее зависимости от параметров среды (рН раствора, присутствие противоионов и т. д.) [118, 125, 126]. В рамках данных моделей ключевая роль в механизме ФЛ отводится переходам между электронными состояниями в карбоксовых и карбонильных хромофорных группах, излучательной рекомбинации электронно-дырочных ($e-h$) пар в локализованных sp^2 -доменах субнанометровых и нанометровых размеров, излучательным $\pi-\pi^*$ переходам в локализованных алифатических цепях в дефектных областях графеновой решетки или образованию квазимолекулярных флуорофоров из карбоксовых групп и соседствующих с ними sp^2 -доменов. Каждая из представленных моделей имеет свои экспериментальные данные, которые ее подтверждают, согласно публикуемым данным. И в то же время, аналогичный материал (в большинстве случаев – водные суспензии ОГ), при изменении параметров окружающей среды или его структуры (среднего размера частиц,

параметров химической модификации) начинает демонстрировать совсем иные фотолюминесцентные свойства, которые уже не описываются прежней моделью. Как результат, однозначного описания механизмов фотолюминесценции в ОГ и его производных, которое бы не противоречило всем имеющимся экспериментальным результатам, до сих пор не предложено [126].

Аналогичная ситуация наблюдается и при рассмотрении оптического поглощения в ОГ и его производных, хотя этому вопросу уделяется гораздо меньше внимания. Спектры поглощения ОГ в УФ и видимой области спектра обычно характеризуются присутствием интенсивной полосы поглощения вблизи 230 нм, второй менее интенсивной полосы поглощения (плечом) вблизи 300 нм и практически полным отсутствием оптического поглощения в видимой области спектра (Рисунок 1.9) [122]. Первая интерпретация спектров поглощения ОГ в УФ- и оптическом диапазонах, была сформирована Люо с соавторами в 2009 [123], на заре исследований данного материала, на основе классических справочников по УФ спектрофотометрии [127]. Согласно данной интерпретации, наблюдаемые полосы поглощения вблизи 230 нм и 300 нм отнесли к π - π^* оптическим переходам электронов в C=C связях графеновой решетки и n - π^* оптическим переходам электронов в C=O связях, соответственно [122, 125, 126]. Эта модель описания оптического поглощения в ОГ стало общепринятой и используется и по сей день. Однако, ряд недавних экспериментальных и теоретических результатов ставят под сомнение эту интерпретацию, как минимум намекая на ее неполноту. В частности, Смирнов с коллегами в ходе своих исследований обнаружили отсутствие зависимости положения полос поглощения ОГ в УФ и оптическом диапазонах длин волн от полярности растворителя [128,129]. Поскольку уровень энергии неспаренных электронов чувствителен к диполь-дипольным взаимодействиям и водородным связям [130], изменение полярности растворителя вызывает сдвиг уровня n и, соответственно, положения полосы поглощения, связанной с n - π^* переходами. Такая тенденция наблюдается, для всех ароматических и

алифатических углеродных соединений, например, кротонового альдегида, содержащего группу C=O. Однако, полоса поглощения с центром в районе 300 нм сохраняет свое положение и относительную интенсивность неизменной в растворителях с различной полярностью, таких как вода и гексан [128, 129]. Это указывает на то, что электронные состояния связей C=O в карбонилах и карбоксилах не вносят значительного вклада в оптическое поглощение ОГ.

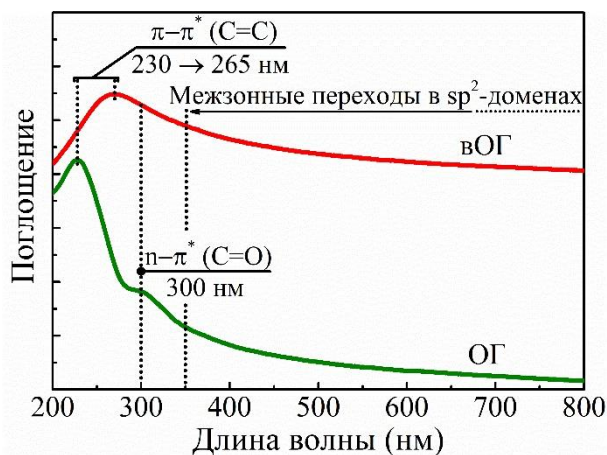


Рисунок 1.9. – Спектры поглощения ОГ и вОГ в УФ- и оптическом диапазоне длин волн

В то же время, в своей работе Kumar с соавторами продемонстрировали, что изменение средних размеров sp^2 -доменов посредством низкотемпературного нагрева водной суспензии ОГ приводит к значительному усилению поглощения в видимой области спектра [122, 131] и уширению линии поглощения вблизи 300 нм. С другой стороны, несмотря на изменение конфигурации sp^2 -доменов в ходе данной обработки ОГ, авторами не наблюдалось смещение основной полосы поглощения вблизи 230 нм, тогда как в рамках классической модели поглощения ОГ считается, что ее положение напрямую зависит от среднего размера sp^2 -доменов [122, 125]. Также, в ряде теоретических и экспериментальных работ [132-134] было предложено модели оптического поглощения в ОГ и графене, в которых экситонные и плазмонные состояния в sp^2 -доменах с разными размерами, локализованных в матрице функционализированной графеновой решетки,

играют ключевую роль. Учитывая эти научные результаты, а также возможности применения УФ спектроскопии для экспресс-характеризации степени окисления ОГ и его производных, электронной структуры и оптоэлектронных свойств [38, 135], важной задачей является понять взаимосвязь между оптическим поглощением и структурой ОГ и его производных.

Еще одним фундаментальным вопросом, возникающим из рассмотрения природы оптических свойств ОГ и его производных, а также и электрофизических свойств, является влияние структурных параметров и модифицирующих органических групп на плотность электронных состояний (ПЭС) в валентной зоне (ВЗ). Плотность электронных состояний в валентной зоне графена, а также ОГ до и после восстановления, активно анализировалась как в рамках теоретических расчетов, так и экспериментальных измерений [38, 136-138]. В рамках данных исследований было отмечено, что появление кислородсодержащих групп, а также разделение делокализованной сети π -сопряженных связей на локальные области приводит к существенным изменениям в ПЭС во всей валентной зоне материала. В частности, снижение степени делокализации π -сопряженных связей приводит к снижению ПЭС в области энергий от 0 до 3.5 эВ ниже уровня Ферми, что отражается в появлении запрещенной зоны в материале [136, 139]. Вопросу изменения ПЭС в данной области энергий в зависимости от степени восстановления ОГ и переходу к графену посвящена большая часть опубликованных на сегодняшний день работ. Это обусловлено непосредственным влиянием данного параметра на электропроводность материала, а также на его каталитические свойства. В то же время, подробный анализ ПЭС в ВЗ ОГ и его производных в области энергий ниже 3.5 эВ практически не встречается, несмотря на важную роль глубоких уровней как для понимания оптических и электрофизических свойств материала, так и его применения в качестве катализатора или чувствительного слоя для хеморезистивных сенсорных элементов. Отмечается только тот факт, что внедрение кислородсодержащих

групп приводит к уширению максимума ПЭС в области 7-8 эВ и появлению широких спектральных особенностей вблизи 25-29 эВ ниже уровня Ферми, соответствующих σ -электронным состоянием связанного кислорода [138]. В то же время, вклад конкретных кислородсодержащих групп в изменение ПЭС при переходе от графена к ОГ или иным его производным остается не ясным. Это, отчасти, обусловлено и тем фактом, что получение производных ОГ, содержащих в себе один доминирующий тип кислородсодержащих групп, все еще остается не решенной задачей. Как результат, на сегодняшний день отсутствует понимание роли определенной функциональной группы, модифицирующей графеновую плоскость или край, в формировании структуры валентной зоны графеновых материалов.

1.6. Выводы к Главе 1

Таким образом, краткий анализ литературных данных показывает, что за последнее десятилетие интерес к синтезу, изучению и поиску практических применений производных графена значительно вырос, став важным направлением в исследовании наноуглеродных материалов. Ключевым фактором является вариативность свойств производных графена, как физических, так и химических. Это создает большие возможности как для проведения фундаментальных исследований по физике и химии наноуглеродных материалов, так и для практического использования графеновых материалов в различных практических технологиях.

Однако, полученные на сегодняшний день результаты только заложили основу для дальнейшего развития в области функционализации графена. Остаются нерешенными задачи синтеза, анализа морфологии, электронной структуры, оптических и электрофизических свойств производных графена с высокой концентрацией заданных органических групп, таких как карбоксильные и карбонильные групп, азотные соединения в различных формах. Подробное понимание влияния модифицирующих органических

групп, перфорации графенового слоя и степени восстановления π -сопряженной системы графенового слоя на такие свойства, как тип и величина проводимости, спектр фотолюминесценции и поглощения в оптическом диапазоне длин волн, плотность электронных состояний в валентной зоне и зоне проводимости еще только предстоит достичь. Этим и определяется актуальность и постановка задач исследования в рамках данной диссертационной работы, целью которой является разработка фундаментальных основ и практических подходов создания новых производных оксида графена, определение взаимосвязи их электронной структуры и оптических свойств с морфологией материала и его химическим составом.

Глава 2. Методика и техника исследований

2.1 Синтез исследуемых графеновых материалов

2.1.1 Оксид графена и восстановленный оксид графена

В качестве исходного материала исследований выступали водные суспензии оксида графена, полученные путем эксфолиации и окисления графита марки ГСМ-1 согласно модифицированному методу Хаммерса [61, 140]. 1 г графита и 0.1 г KMnO_4 смешивали в 25 мл холодной H_2SO_4 (93%, $T = 4^\circ \text{C}$) и перемешивали при охлаждении до $5-7^\circ \text{C}$ на ледяной бане в течение 30 минут с образованием суспензии с голубоватым оттенком (Шаг 1). Затем 0,5 г KMnO_4 медленно добавляли в смесь при перемешивании в течение 30 мин с получением серо-зеленой смеси при температуре $5-7^\circ \text{C}$. Эту смесь нагревали до $38-40^\circ \text{C}$ на водяной бане и перемешивали в течение 30 минут до удаления зеленого оттенка. После этого смесь снова охлаждали и следующую порцию 0.5 г KMnO_4 вводили в реакцию с последующим перемешиванием и нагреванием. Описанные операции повторяли до тех пор, пока общее количество добавленного KMnO_4 в суспензии не стало равным 3 г (Шаг 2). Далее суспензию медленно разбавляли 125 мл воды; температура при этом не должна была превышать 90°C (Шаг 3). Затем к раствору порционно

добавляли еще 5 мл H_2O_2 (30%) с получением пасты желто-коричневого цвета (Шаг 4). Полученный продукт впоследствии несколько раз промывали 2.5% HCl до достижения концентрации H_2SO_4 в суспензии ниже 0,001 вес.% и затем центрифугировали/декантировали водой (центрифуга Sigma 3–30KS, ускорения 3500 g, длительность центрифугирования – 15 минут) до достижения концентрации HCl менее 0.005 вес.% (Шаг 5). Таким образом был получен образец исходного, немодифицированного ОГ (далее - **p-OГ**), использовавшийся для исследований и получения производных ОГ.

Образец ОГ, допированный азотом в процессе синтеза (**N-OГ**), был получен на основе аналогичной процедуры синтеза с изменением первого этапа синтеза (Шаг 1). В данном случае, вместе с 0.1 г KMnO_4 в раствор добавлялось 3 г NaNO_3 и полученная смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 7 дней. Дальнейшие процедуры синтеза аналогичны методике, описанной для получения **p-OГ**.

В процессе синтеза **p-OГ** и **N-OГ** обработка ультразвуком на всех этапах была исключена для предотвращения повреждения чешуек оксида графена и получения суспензий с максимальным размером пластинок ОГ (с латеральными размерами от 10 до 100 мкм).

Пленки оксида графена для дальнейших исследований были получены путем капельного (drop-casting) нанесения соответствующей водной суспензии ОГ концентрацией от 0.03 вес.% до 0.005 вес.% и объемом от 70 до 200 мкл на кварцевые или кремниевые подложку. Варьирование объема и концентрации наносимой суспензии обеспечивало модификацию толщины получаемой пленки в пределах от 20 нм до ~ 1 мкм.

Термическое восстановление исследуемых образцов ОГ выполнялось путем нагрева пленок **p-OГ** и **N-OГ** на кварцевых и кремниевых подложках в муфельной печи при температуре $T=350$ °C в течение 2 часов с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 1 часа. Далее полученные образцы обозначены как **p-вОГ** и **N-вОГ**.

2.1.2 Карбоксилированный графен

Получение карбоксилированного графена (**К-си**) выполнялось путем фотохимической модификации образцов **p-ОГ** в виде пленок на рабочих подложках (кварц, кремний) или сетках для просвечивающей электронной микроскопии (Cu 3 mm, 400 Mesh TEM Grid) ультрафиолетовым излучением в аргонной атмосфере с использованием разработанной установки. Схема установки представлена на рисунке 2.1

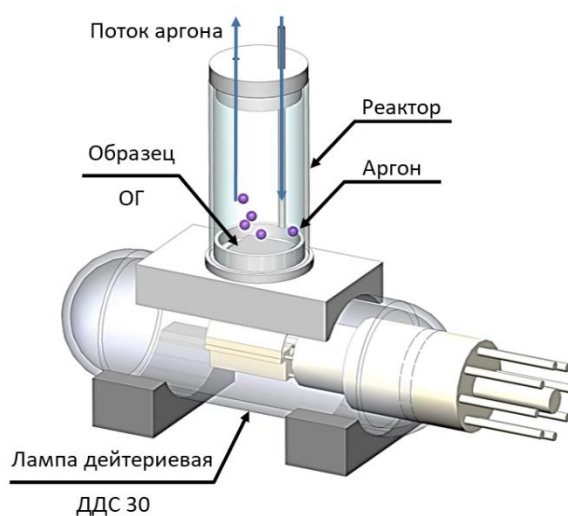


Рисунок 2.1 – Схема установки для фотохимической модификации ОГ и получения карбоксилированного графена

Образцы помещались на кварцевое окно, прозрачное на длинах волн от 186 до 360 нм (3.6-6 эВ), в основании цилиндрического реактора объемом 270 см³, выполненного из полиметилметакрилата с фторопластовым основанием и крышкой. Реактор размещался на дейтериевой лампе ДДС-30 мощностью 30 Вт с максимумом интенсивности при 220 нм (5.63 эВ). Для предотвращения образования озона в качестве инертной атмосферы использовался аргон. До начала процесса модификации выполнялась продувка камеры потоком аргона (99.999%) со скоростью потока 150 см³/с в течение 10 минут. Далее выполнялось включение лампы и проводилась модификация образца в течение от 1 до 30 минут с той же интенсивностью потока аргона. Постоянный поток аргона через камеру обеспечивал удаление продуктов реакции и охлаждение

облученных пленок, сводя к минимуму их нагрев и исключая термическое восстановление ОГ. Температура образца контролировалась с помощью термопары, демонстрируя отсутствие превышения температуры образца более 45° С. По завершении процесса поток аргона останавливался, с реактора снималась крышка и образец извлекался для проведения дальнейших операций и исследований.

2.1.3 Карбонилированный графен

Карбонилированный графен (**К-ни**) был получен в результате разработанного метода модификации **p-ОГ** с помощью метода жидкофазного частичного восстановления ОГ с использованием растворов силикатов натрия. К 35 мл водной суспензии оксида графена, концентрацией 5.1 вес. %, добавляли навеску силиката натрия массой 50 мг в виде порошка с тщательным перемешиванием с помощью магнитной мешалки до достижения водородного показателя в суспензии $pH=9.03$. Подготовленную суспензию помещали во фторопластовые стаканы, которые устанавливали в термостат и выдерживали на воздухе при температуре $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 48 часов. После нагрева полученную суспензию охлаждали до комнатной температуры в течение 20 мин. и проводили ее очистку от побочных продуктов реакции синтеза. Для этого суспензию центрифугировали со скоростью 12500 об/мин ускорением 18000g в течение 15 минут, удаляли надосадочную жидкость и оставшийся осадок разбавляли раствором HCl, концентрацией 0.1 %, в объеме 30 мл. Полученную суспензию перемешивали в течение 130 сек. с помощью вибромешалки. Данную очистку повторяли три раза, после чего суспензию разбавляли избыточным количеством деионизованной воды. Затем проводили центрифугирование суспензии со скоростью 12500 об/мин ускорением 18000g в течение 15 минут с удалением надосадочной жидкости. Разбавление суспензии деионизованной водой и центрифугирование повторяли многократно до достижения водородного показателя в суспензии $pH=5.5-6$. После последнего центрифугирования осадок был разбавлен деионизованной

водой до достижения концентрации 0.38 вес. % с получением конечной суспензии **К-ни** графена для дальнейших исследований.

2.2 Методы исследования химического состава и параметров функционализации образцов

2.2.1 ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

Состав функциональных групп и степень восстановления ароматической π -сопряженной структуры в образцах ОГ и его производных исследовался методом ИК-спектроскопии. Данный метод широко распространён для экспресс-анализа качественного состава углеродных наноматериалов, в частности графеновых материалов, поскольку присутствие основной части модифицирующих органических групп приводит к существенному изменению спектра колебательных мод материала.

Измерения ИК-спектров поглощения проводились с использованием ИК-Фурье-спектрометра «Инфрарюм ФТ-08» фирмы «Люмэкс» (Санкт-Петербург, Россия). Все измерения проводились в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Для измерений использовалась НПВО приставка MIRacle (Pike Technologies, США), оснащенная кристаллом Zn/Se. Исследуемые образцы изготавливались в виде пленок на поверхности кремниевых подложек (Si (111)) толщиной ~1-2 мкм.

На рисунке 2.2. представлен типичные ИК спектры ОГ и восстановленного ОГ. ИК спектр исходного ОГ представлен набором перекрывающихся полос поглощения в областях $900-1750\text{ см}^{-1}$ и $3000-3700\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебательным модам различных кислородсодержащих групп. В частности, широкий максимум в области $3000-3700\text{ см}^{-1}$ соответствует колебательным модам O-H связей в гидроксильных (C-OH) и карбоксильных группах (COOH), а также молекулах воды (H_2O). Присутствие межслоевой и адсорбированной воды также подтверждается наличием интенсивной полосы поглощения вблизи 1620 см^{-1} . В то же время полоса поглощения при 1720 см^{-1} соответствует колебательным модам C=O

связей в карбоксильных и карбоксильных группах. Спектральная особенность вблизи 1040 см^{-1} обусловлена присутствием гидроксильных групп. Наличие ряда перекрывающихся полос поглощения в области $1365\text{--}1415\text{ см}^{-1}$ связано с деформационными колебаниями гидроксильных и углеводородных (C-H/C-H₂), соответственно. В тоже время интенсивный пик при 1225 см^{-1} обусловлен вибрационными колебаниями эпоксидных групп (C-O-C), а полоса поглощения вблизи 972 см^{-1} соответствует присутствию в структуре оксида графена пероксидов или пятичленных кольцевых лактолов. Данная идентификация линий в полученном ИК спектре соответствует ранее опубликованным данным по исследованию с помощью ИКС различных органических соединений и, в частности, оксида графена [82, 141, 142]. В то же время, термическое восстановление ОГ приводит к полному отсутствию каких-либо заметных полос поглощения в ИК-спектре.

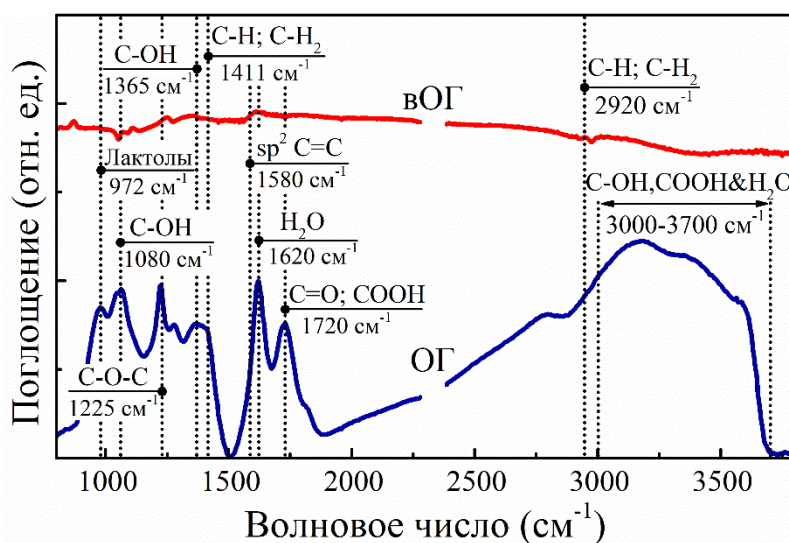


Рисунок 2.2 – типичные ИК спектры поглощения ОГ и ВОГ

2.2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Детальные данные о химическом составе, количественном составе органических функциональных групп, а также о фазовом составе углеродной матрицы и графеновых слоев в исследуемых образцах ОГ и его производных были получены на основе использования методов рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (РСП).

Измерения РФЭ спектров и спектров РП проводились с использованием синхротронного излучения на высоковакуумной экспериментальной станции на канале “Российско-германская лаборатория BESSY-II” (Берлин, Германия) [143]. Перед измерением спектров образцы выдерживали в высоком вакууме (10^{-10} Торр) в течение 3 часов для десорбции физсорбированных загрязняющих частиц из атмосферы. Накопительное кольцо работало при энергии 30 кэВ и токе ~ 250 мА. Схема экспериментальной станции приведена на рисунке 2.3. В качестве образцов выступали тонкие (толщина менее 100 нм) слои ОГ, ВОГ, и ФГ на поверхности кремниевых пластин (Si (111)), полученные методом капельного нанесения.

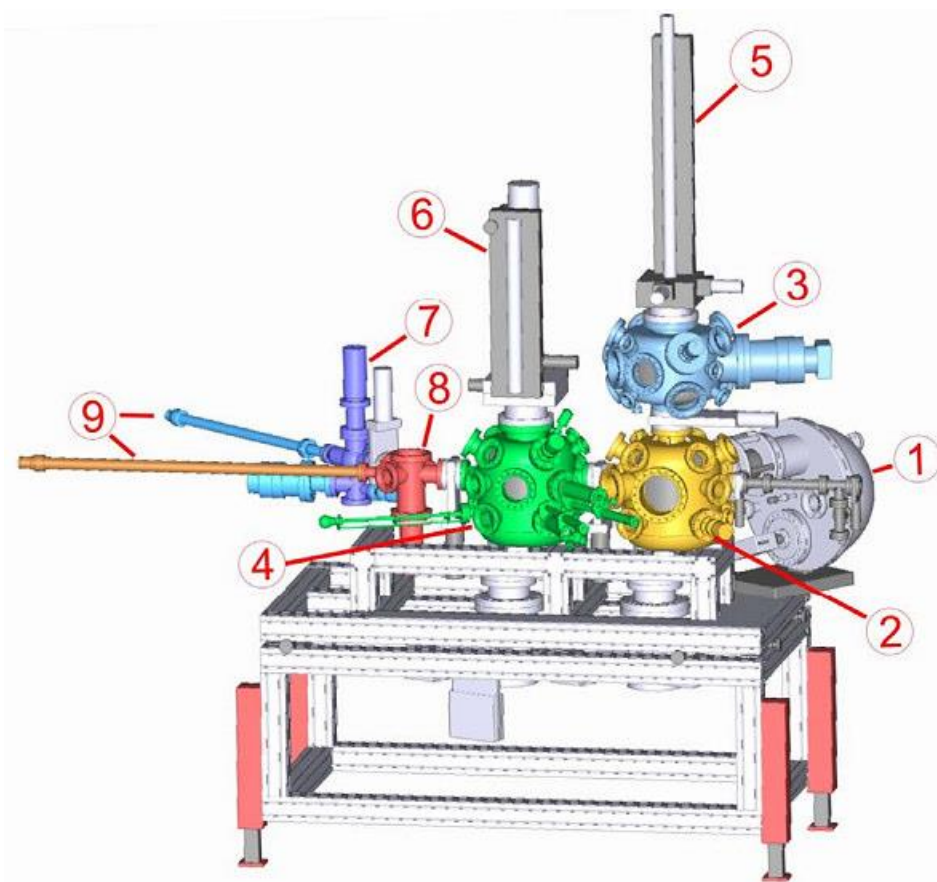


Рисунок 2.3 - Общий вид высоковакуумной экспериментальной станции на канале “Российско-германская лаборатория BESSY-II”: 1 – полусферический анализатор PNOIBOS 150, фирмы Specs; 2 – камера анализа; 3 – верхняя препаративная камера;

4 – боковая препаративная камера; 5 и 6 – манипуляторы образцов; 7 и 8 – система загрузки образцов; 9 – магнитный держатель (трансфер) образцов [144]

Обзорные РФЭ спектры измерялись с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов ($\hbar\omega$) равной 736 эВ ($\hbar\omega = 736$ эВ), тогда как РФЭ спектры остовных C 1s, O 1s, N 1s уровней измерялись с энергией $\hbar\omega = 850$ эВ. Шаг по энергии при измерении обзорных спектров составлял 1 эВ, тогда как при измерении остовных спектров – 0.05 эВ. Давление в измерительной камере во время записи спектров поддерживалось на уровне $\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} Торр. Накопление спектров осуществлялось в режиме постоянной энергии пропускания анализатора при различных значениях энергии пропускания. Запись всех спектров осуществлялась в трех точках, при угле между осью падения пучка и нормалью к плоскости образца равным 52° , обеспечивая практически эквивалентное возбуждение остовных электронов на электронных орбиталях с различной пространственной ориентацией (например, σ и p_z орбитали) графеновой решетки.

Полученные спектры были откалиброваны по положению линии Au 4f7/2 (84.0 эВ). Дополнительное смещение положения РФЭ спектров остовных C 1s, O 1s, N 1s уровней для ряда исследуемых образцов, обладающих низкой электропроводностью, в частности **p-ОГ** и **N-ОГ**, вследствие зарядки образца было компенсировано сдвигом положения измеренных спектров на величину разницы между положением линии C 1s в измеренном образце и ее истинным значением (284,6 эВ) для графеновых материалов.

Разложение полученных РФЭ спектров для дальнейшей количественной оценки состава функциональных групп была выполнена с использованием стандартного программного обеспечения CasaXPS (рисунок 2.3). Спектры C 1s были аппроксимированы фоном Ширли и набором из одной асимметричной функции Doniach-Sunjić (DS) и пяти симметричных функций произведения Гаусса-Лоренца (70% Гаусс и на 30% Лоренц) (GL (30)). В то же время, РФЭ

спектры остовных O 1s и N 1s уровней аппроксимировались только функциями GL (30).

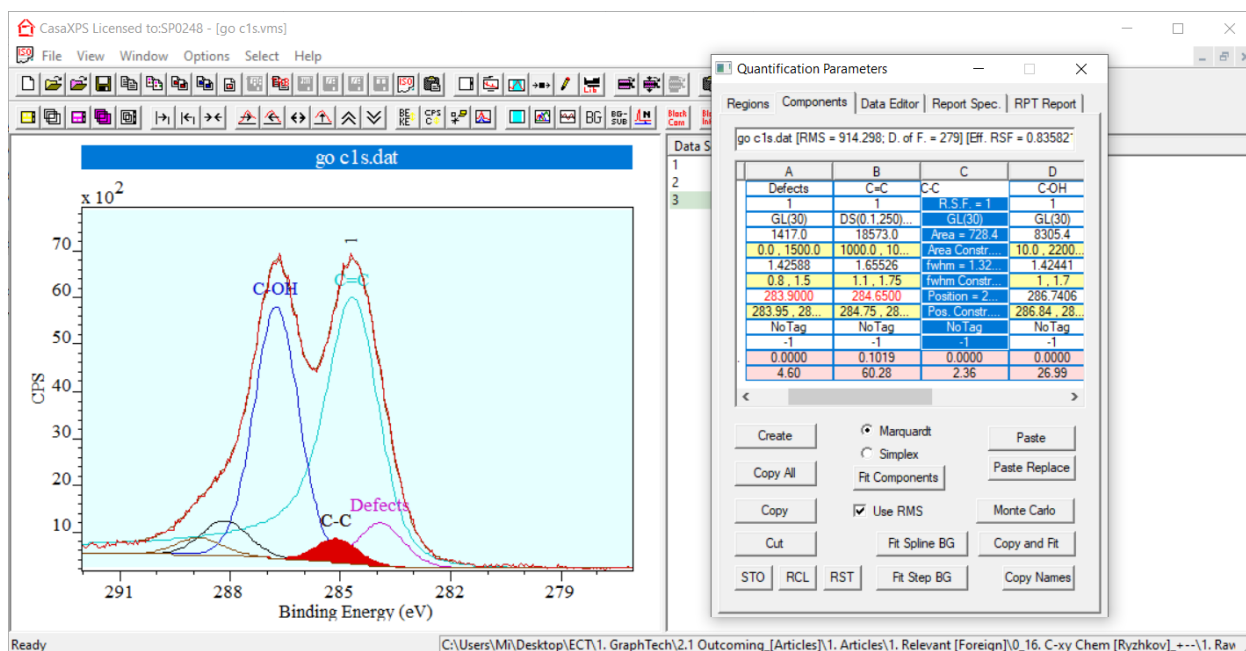


Рисунок 2.3 – вид программного пакета CasaXPS, использовавшегося для разложения РФЭ спектров

Количественный анализ химического состава исследуемых образцов был проводился согласно следующей формуле:

$$C_x = \frac{I_x}{\sum a S_x} * 100 \quad (2.1)$$

где C_x – атомная концентрация элемента (ат.%), I_x – площадь пика анализируемого химического элемента, (отн. ед.), S_x – коэффициент чувствительности элемента, Σ - сумма подынтегральных площадей пиков всех детектируемых элементов и соответствующих им факторов атомной чувствительности, отн. ед.

На рисунке 2.4а представлен типичный РФЭ спектр остовного C 1s уровня оксида графена, разложенный на шесть пиков, соответствующих спектральным особенностям атомов углерода, относящихся к немодифицированной графеновой кристаллической решетки и ее областей, функционализированных различными кислородсодержащими группами.

Присутствует лишь единственный асимметричный пик C=C с максимумом интенсивности вблизи 284.7 эВ, который соответствует сигналу от атомов sp^2 -гибридизованного углерода, образующих гексагональную графеновую решетку [145]. Асимметрия пика C=C обусловлена эффектом экранирования, связанным с образованием дырок после фотоиндуцированного возбуждения остовных электронов, что, как было показано, проявляется не только в C 1s РФЭ спектрах восстановленного ОГ, но также и в аналогичных спектрах графита и графена [146, 147]. Совместно с пиком C=C в спектре выделяются еще две особенности с максимумами вблизи 284 эВ и 285.1 эВ. Происхождение первой спектральной особенности до сих пор остается предметом дискуссий в научном сообществе, и может быть объяснено либо присутствием в образце углеводородных групп (C-H/C-H₂), либо соответствовать атомам углерода графеновой решетки, расположенным вблизи вакансионных дефектов [148, 149]. Интерпретация пика при 285.1 эВ более однозначна; данная особенность спектра соответствует атомам углерода графеновой кристаллической решетки, расположенных вблизи кислородсодержащих групп. Присутствие данных групп локально искажает геометрию графеновой решетки, что приводит к изменению энергии связи [150]. Другие три спектральные особенности, расположенные вблизи энергий 286.7 эВ, 288.2 эВ и 292.7 эВ, связаны с гидроксильными и эпоксидными кислородсодержащими группами (C-OH и C-O-C, соответственно), карбонильными группами (C=O) и включениями калия (K), соответственно [151-153].

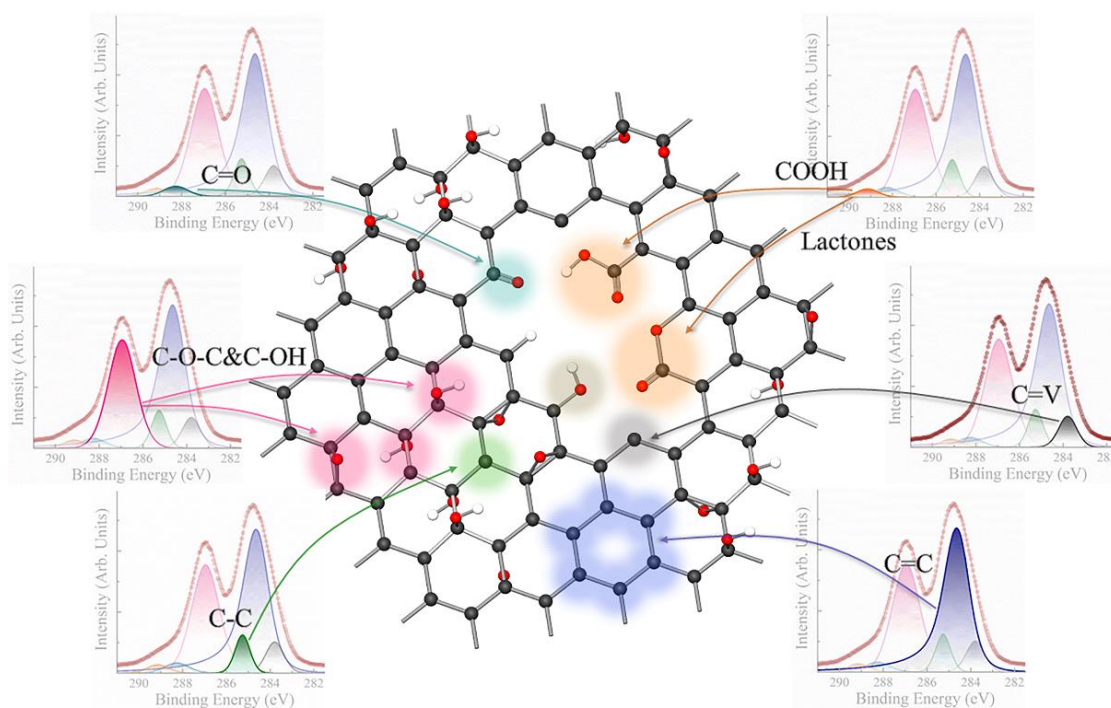


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение соответствия пиков в РФЭ спектр основного C 1s уровня различным состояниям атома углерода графеновой решетки в ОГ

На рисунке 2.5 представлен типичный N 1s РФЭ спектр образца графена, допированного азотом, после разложения спектра. Можно выделить три пика, расположенные вблизи 398.2 эВ, 399.3 эВ и 401.3 эВ, что соответствует присутствию пиридинового азота (N1), пиррольного азота (N2) и замещающего азота (N3). Данная интерпретация особенностей в N 1s РФЭ спектрах соответствует имеющимся литературным данным [117, 154, 155].

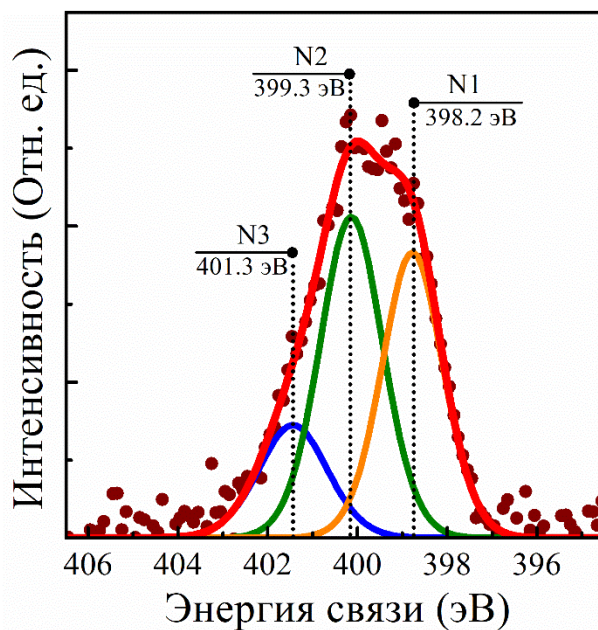


Рисунок 2.5 – РФЭ спектр основного N 1s уровня N-допированного оксида графена после разложения

Аналогично РФЭ спектру основного N 1s уровня, в O 1s РФЭ спектре ОГ в результате разложения обычно выделяют 3 основных пика, располагающихся вблизи энергий связи 534.2 эВ, 532.7 эВ и 531.1 эВ. Компонента, располагающаяся вблизи энергии 534.2 эВ соответствует кислороду в составе молекул воды и фенольных групп, тогда как две другие компоненты относят к присутствию атомов кислорода, связанных с углеродом одинарными (532.7 эВ) и двойными связями (531.1 эВ) [156].

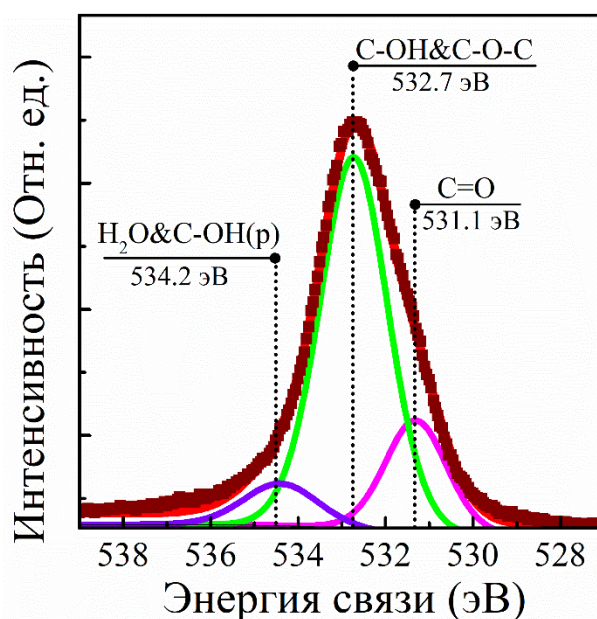


Рисунок 2.6 – РФЭ спектр остовного O 1s уровня оксида графена после разложения

2.2.3. Рентгеновская спектроскопия поглощения

Спектры рентгеновского поглощения вблизи края поглощения углерода (СК), кислорода (ОК) и азота (НК) измерялись в режиме полного выхода электронов (Total electron yield, TEY), реализованном путем изменения энергии падающих фотонов и одновременной регистрации величины тока утечки на образце. Регистрация тока утечки производилась с использованием пикоамперметра фирмы Keithly. Спектры рентгеновского поглощения вблизи К края поглощения углерода (С К-edge), кислорода (О К-edge) и азота (N К-edge) измерялись в диапазонах 280-315 эВ, 525-555 эВ и 395-420 эВ, соответственно.

Измерения спектров РП проводились, как и в случае РФЭ, при угле между осью падения пучка и нормалью к плоскости образца равным 52°. Полученные таким образом спектры РП были затем подвергнуты процедуре сглаживания и нормирования на спектр пропускания анализатора и ток в кольце BESSY II.

Рисунок 2.7 демонстрирует типичные спектры рентгеновского поглощения вблизи К края поглощения углерода (С К-edge) и кислорода (О К-edge) образцов ОГ и ВОГ, в которых обычно выделяют ряд пиков,

соответствующих резонансным переходам электронов с остовных уровней в возбужденные состояния. В спектре РП вблизи К края поглощения углерода (рисунок 2.7а) как в случае ОГ, так и в случае ВОГ можно выделить присутствие интенсивного пика вблизи 284.8-285.1 эВ, соответствующего $C1s-\pi^*$ переходам в атомах углеродах, составляющих участки графеновой решетки, не модифицированные кислородсодержащими группами [156]. Кроме того, в спектре ВОГ также можно выделить присутствие узкого σ^* -экситонного резонанса при 291.65 эВ. Обе данные особенности спектра в совокупности служат характерным признаком максимального восстановления протяженной системы π -сопряженной системы графенового листа [157]. Уширенный пик вблизи 292.5 эВ, наблюдаемый в спектрах как ОГ, так и ВОГ, обычно относят $C1s-\sigma^*$ переходам в атомах углеродах графеновой решетки, как sp^2 -гибридизованных, так и sp^3 -гибридизованных, т.е. ковалентно связанных с кислородсодержащими группами.

Совместно с рассмотренными выше спектральными особенностями, соответствующими электронным переходам в атомах углерода графеновой решетке, в случае ОГ в РП спектре возникает также ряд пиков, обусловленных присутствием кислород содержащих групп. В частности, можно выделить пики вблизи энергий 286.2 эВ, 288.2 эВ, которые обычно относят к переходам с остовных уровней атомов углерода на π^* -орбитали, локализованные на фенолах (C-OH(p)) и карбоксилах/карбонилах (COOH/C=O), соответственно [158, 159]. Также присутствует спектральная особенность вблизи 290.3 эВ, которую обычно относят к $C1s-\sigma^*$ переходам в эпоксидных и гидроксильных группах [159].

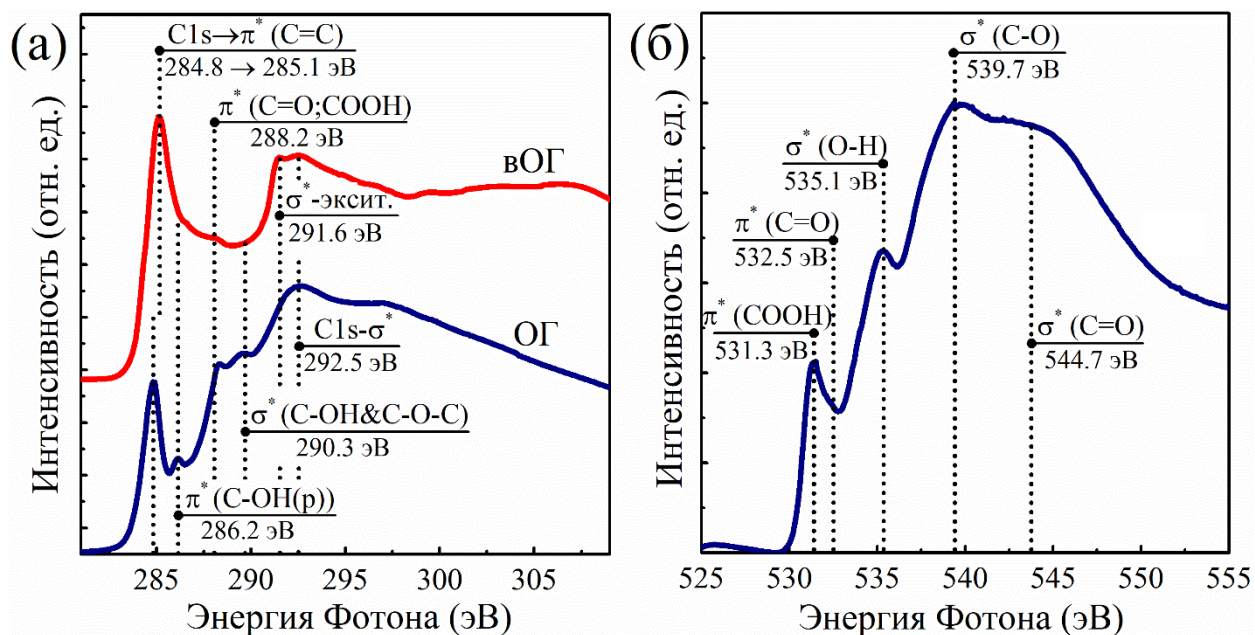


Рисунок 2.7 – (а) спектры РП вблизи К края поглощения углерода (С К-edge) образцов ОГ и вОГ; (б) спектр РП вблизи К края поглощения кислорода (О К-edge) образца ОГ

Спектральные особенности, обусловленные присутствием в составе оксида графена кислородсодержащих функциональных групп, также проявляются и в О К-edge рентгеновском спектре поглощения (рисунок 2.7б). В частности, на спектре можно выделить узкий пик вблизи 531.3 эВ и слабовыраженный максимум вблизи 532.5 эВ, которые обусловлены электронными переходами $O 1s \rightarrow \pi^*$ в $COOH$ и $C=O$, соответственно [156, 158]. Также, присутствуют широкие максимумы вблизи энергий 535.1 эВ, 539.7 эВ, 544.7 эВ, которые обычно связывают с σ^* -резонансными переходами в О-Н молекулярных связях, С-ОН и С-О-С группах и С=О молекулярных связях, соответственно.

На рисунке 2.8 представлен типичный спектр рентгеновского поглощения вблизи К-края поглощения азота для пленки вОГ, допированного азотом. В спектре можно выделить четыре основные спектральные особенности. Три хорошо разрешенных π^* -резонанса при энергиях 398 эВ, и 399.1 эВ и 400.9 эВ соответствуют электронным переходам из остовных N 1s состояний на π^* -уровни в пиридиновом, пиррольном и замещающем азоте,

соответственно [34, 160]. Важно отметить, что последовательность расположения резонансов совпадает с последовательностью расположения пиков, соответствующих этим же азотным состояниям, в РФЭ спектрах ($N1 < N2 < N3$). Это дополнительно подтверждает приведенную интерпретацию наблюдаемых пиков. Четвертый максимум, располагающийся вблизи 406.9 эВ относят к переходам электронов с основных N 1s уровней на σ^* электронные уровни, локализованные на различных C–N связях. Такая интерпретация спектральных характеристик в целом согласуются с литературными данными о форме рентгеновских спектров поглощения вблизи азотного края в различных органических соединениях, от молекул до тонких пленок аморфного нитрида углерода и CVD-выращенного N-допированного графена [117, 160, 161].

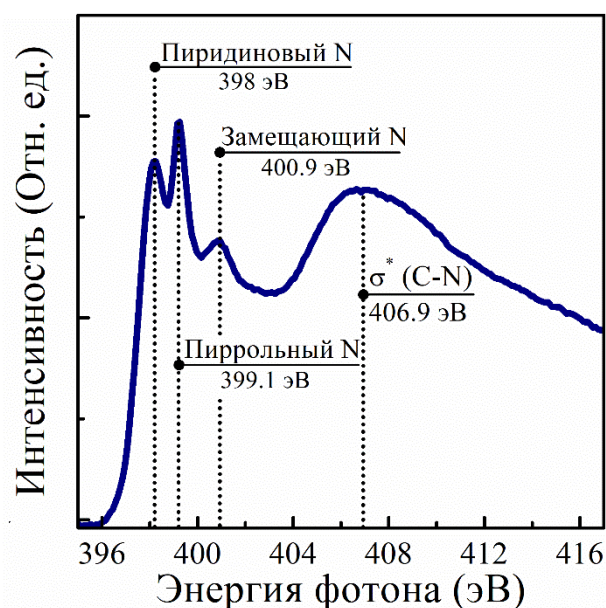


Рисунок 2.8 – Спектр рентгеновского поглощения вблизи К края поглощения азота образца вОГ, допированного азотом

2.3 Методы исследования морфологии и структуры образцов

2.3.1 Оптические методы анализа размера частиц

Для анализа размеров частиц ОГ и производных графена использовались оптические методы исследований размера частиц в жидкой среде. В частности, распределение пластинок ОГ по размерам анализировалось

методом лазерной дифракции на приборе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern, Англия). Для проведения измерений, 25 мл водной суспензии ОГ концентрацией 0.05 вес.% заливалось в измерительную ячейку с помощью шприца, после чего проводилось измерение распределения частиц согласно стандартному протоколу измерений. Задаваемые значения вещественной и мнимой части показателя преломления ОГ устанавливались равными 2.4 и 0.01, соответственно [162, 163]. Показатель преломления среды (вода) – принимался равным 1.33. Все результаты представлялись в виде гистограммы распределения количества частиц от размера. При выборе математической модели расчета распределения частиц выбиралось мультимодальное распределение в связи с высокой степенью полидисперсности исследуемых образцов.

2.3.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Для получения детальной информации о фазовом составе углеродной матрицы и структурных параметров графеновой решетки в исследуемых образцах ОГ и ФГ совместно с применением других спектроскопических методов также проводились измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС).

Спектры КРС образцов исследуемых материалов были получены на установке Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (Horiba, Япония), оснащенной лазером Quantum Torus 532 нм с выходной мощностью 50 мВт. Измерения проводились при комнатной температуре. Возбуждающий излучение ослаблялось фильтром с оптической плотностью 1 и фокусировалось объективом с 20-кратным увеличением в пятно диаметром примерно 30 мкм. Мощность излучения после прохождения светового тракта и объектива (на поверхности образца), составляла 0.11 мВт. Спектральное разрешение во время записи КРС спектров составляло 0.44 см^{-1} . Исследуемые образцы представляли собой пленки на поверхности кремниевых подложек (Si (111)) толщиной ~10-20 нм.

2.3.3 Методы электронной и атомно-силовой микроскопии

Чтобы получить детальное представление о структурных особенностях, их морфологии и степени структурного совершенства исследуемых материалов, а также изменении данных параметров в ходе модификации ОГ с получением производных данного материала применялись методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Однослойные пленки ОГ для исследований методом СЭМ и АСМ были получены методом нанесения Ленгмюр-Блоджетт на поверхность кремниевых пластин [164], тогда как нанесение ФГ для проведения исследований выполнялось аэрозольным методом [165]. Анализ морфологии исследуемых материалов, толщины полученных пленок ОГ и ФГ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводился с использованием прибора Veeco Dimension 3100 (Veeco, США) в полуконтактном режиме (tapping mode).

Исследование структурных параметров пленок и отдельных пластинок ОГ и его производных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнялось с использованием микроскопа JSM-7001F (Jeol, Япония). Было установлено, что для получения СЭМ изображений частиц ОГ и ФГ с высоким контрастом изображения требуется использовать кремниевые подложки Si(111) высокой электропроводности. Анализ изображений СЭМ и их сравнение с распределениями частиц ОГ по размерам, полученными в результате измерений методом лазерной дифракции, позволили получить точные данные о среднем размере и форме частиц ОГ, а также его производных после модификации.

Подробные данные о структурных особенностях исследуемых материалов были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония). Регистрация изображений осуществлялась при ускоряющем напряжении 200 кВ при пространственном разрешении 0.18 нм. Образцы ОГ и ФГ для исследования данным методом

изготавливались путем нанесения 25 мкл суспензии соответствующего материала в воде или органическом растворителе концентрацией ~0.0001 вес.% на поверхность медной сетки для электронной микроскопии с диаметром отверстий 100 мкм с последующим высушиванием в течение 12 часов при комнатной температуре.

2.4 Методы исследования электронных и оптических свойств, а также электронной структуры образцов

2.4.1 Измерения спектров оптического поглощения

Одним из ключевых этапов проводимых исследований являлось тщательное исследование оптических свойств изучаемых образцов ОГ и его производных, в частности спектров поглощения в УФ и видимой области спектра, а также спектров фотолюминесценции и возбуждения. Измерения спектров оптического поглощения проводились на приборе Shimadzu-2450 (Shimadzu, Япония). Часть образцов исследовалась в виде суспензий в водной среде и органических растворителях (гексан, хлороформ и тетрахлорметан) в кварцевых кюветах (Кварц КУ-1) с длиной оптического пути 5 мм. В качестве референсного спектра использовался спектр оптического поглощения используемой кюветы с соответствующим растворителем. Другая часть образцов, в частности **К-си** и **К-ни** графен, а также вОГ исследовались в виде пленок толщиной 10-20 нм на поверхности кварцевых пластин толщиной 1 мм (кварц КУ-1). Диаметр апертуры составлял 5 мм. В данном случае, в качестве референсных спектров выступали спектры кварцевых пластинок до нанесения на них исследуемого материала. Спектры оптического поглощения записывались в диапазоне длин волн 190-1000 нм со спектральным разрешением 1 нм.

2.4.2 Измерения электропроводности и температурной зависимости удельного сопротивления

Совместно с изучением оптических свойств ОГ и его производных, в рамках работы также проводились детальные исследование электрофизических свойств изучаемых материалов, в частности параметры и

механизм электропроводности. В частности, выполнялись измерения удельного сопротивления пленок ОГ и ФГ с помощью двухконтактного и четырехконтактного метода при комнатной температуре, а также в диапазоне температур от 10 до 300 К. Для проведения измерений пленки исследуемых образцов (**К-си** графен, **К-ни** графен, **р-ВОГ** и **Н-ВОГ**) наносились на поверхность кварцевых подложек с системой встречных штырьевых электродов из золота толщиной 80 нм. Расстояние между парами электродов составляло 500 мкм. Всего на подложке располагалось 8 пар электродов. Подложки с системой контактов и образцом далее разваривались золотой проволокой и подключались к пикоамперметру/источнику напряжения Keithley 6487 для проведения вольтамперных измерений. Двухконтактные измерения сопротивлений пленок материала выполнялись путем приложения напряжения развертки в диапазоне от -3 до 3 В и одновременного измерения значений тока через образец. При четырехконтактных измерениях использовались четыре контакта, расположенные в ряд – на пару внешних электродов подавалось напряжение от источника, тогда как на паре внутренних контактов измерялась сила протекающего тока.

Для расчета удельного сопротивления и дальнейшего определения удельной проводимости исследуемых материалов после измерений в зоне между измерительными контактами на пленке исследуемого материала делалась царапина для последующего определения толщины путем с помощью АСМ.

При температурных измерениях, подложка с образцом располагалась на холодном пальце криостата замкнутого цикла Janis (CCS-450), оснащенной контроллером криогенной температуры (модель LakeShore 335). Из камеры криостата откачивали воздух до высокого вакуума с помощью системы Pfeiffer Turbo Pumping System (HiCUBE 80 eco). Вольтамперные измерения проводились в каждой температурной точке для обоих направлений изменения напряжения после температуры после достижения температурного равновесия. Изменение температуры велось с шагом в 10 К.

2.4.3 Измерения спектров валентной зоны и работы выхода

С целью подробного анализа электронной структуры ОГ и его производных в зависимости от их морфологии и состава функциональных групп, также были проводились измерения работы выхода и исследование плотности электронных состояний в валентной зоне ряда образцов ОГ и ФГ.

Измерения РФЭ спектров валентной зоны ОГ и его производных проводились на Российско-Германском канале синхротрона БЕССИ-2 (Helmholtz-Zentrum Berlin) в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-10}$ Тор) с использованием синхротронное излучение с энергией фотонов ($\hbar\omega$) равной 130 эВ ($\hbar\omega = 130$ эВ), что обеспечивало высокое энергетическое разрешения получаемых результатов и максимальную величину отношения сигнал/шум. Для более точного и надёжного выявления спектральных особенностей, слабо выраженных и уширенных в исходных спектрах, полученные РФЭ спектры валентной зоны дополнительно подвергались процедуре двойного дифференцирования, которая позволяет с высокой точностью определить положение локального максимума на спектре.

Определение работы выхода исследуемых материалов проводилось на основе РФЭ спектров отсечки вторичных электронов (ВЭ) совместно со спектрами валентной зоны. В рамках данного подхода, значение работы выхода ($e\Phi_m$) определяется как:

$$e\Phi_m = \hbar\omega - (E_F - E_{SEC}) \quad (2.2)$$

где E_F и E_{SEC} положения уровня Ферми и порог отсечки, соответственно, представленные в шкале кинетической энергии [166].

2.5 Выводы к главе 2

Таким образом, были разработаны оригинальные методики допирования ОГ в процессе синтеза методом Хаммерса, а также получения карбоксилированной и карбонилированной производных графена на основе модификации суспензий и пленок ОГ. Рассмотрены вопросы применения спектроскопических методик, в частности РФЭС, РСП и ИКС для анализа

состава органических групп на поверхности и краях графеновых слоев, проанализированы подходы к количественной оценке содержания органических групп с помощью метода РФЭС. Изучен вопрос анализа морфологии графеновых производных микроскопическими методами и электронной структуры материала с помощью измерений работы выхода и структуры валентной зоны методом РФЭС. Установлено, что применение описанных методик позволяет получить полную и достаточную информацию для дальнейшего анализа влияния химического состава и морфологии производных графена на их электрофизические и оптические свойства.

Глава 3. Изучение процесса допирования ОГ азотом и влияния азотных примесей на электрофизические параметры материала

3.1 Допирование ОГ азотом в процессе синтеза

Чтобы изучить вопрос допирования ОГ азотом в процессе синтеза, были исследованы образцы **p-OГ** и **N-OГ**. На рисунке 3.1 представлены (а) обзорные РФЭ спектры, а также РФЭ спектры основных (б) C 1s и (в) N 1s уровней образцов исходного графита, использовавшегося для синтеза ОГ, а также образцов **p-OГ** и **N-OГ**. Согласно обзорному РФЭ спектру графита, в материале отсутствуют какие-либо загрязняющие примеси и, в частности, соединения азота. Этот факт также подчеркивается неинформативным N 1s РФЭ спектром образца графита (рисунок 3.1в). В обзорном РФЭ спектре графита можно отметить только присутствие малоинтенсивного пика O 1s, который указывает на присутствие в образце кислорода. Наличие кислорода в нефункционализированном графите обусловлено присутствием молекул воды, сорбированных на поверхности образца и, частично, в межслоевом пространстве. Это утверждение подтверждается тем фактом, что в спектре C 1s графита отсутствуют спектральные особенности в области энергий 285-289 эВ, указывающие на присутствие кислородсодержащих групп (рисунок 3.1б). Присутствует лишь единственный асимметричный пик C=C с максимумом

интенсивности вблизи 284.7 эВ, который соответствует сигналу от атомов sp^2 -гибридизованного углерода, образующих гексагональную графеновую решетку [145].

Аналогично графиту, обзорный РФЭ спектр образца **p-ОГ** представлен только пиками C 1s и O 1s, хотя последний становится доминирующим в результате успешной эксфолиации и окисления графита с получением оксида графена. Соотношение C/O, рассчитанное на основе полученного C 1s РФЭ спектра, для **p-ОГ** составило 1.82. Это указывает на высокую степень окисления ОГ с большим содержанием гидроксильных и эпоксидных групп на базальной плоскости графена [153]. Образец **N-ОГ** демонстрирует практически аналогичную степень окисления с отношением C/O равным 1.95.

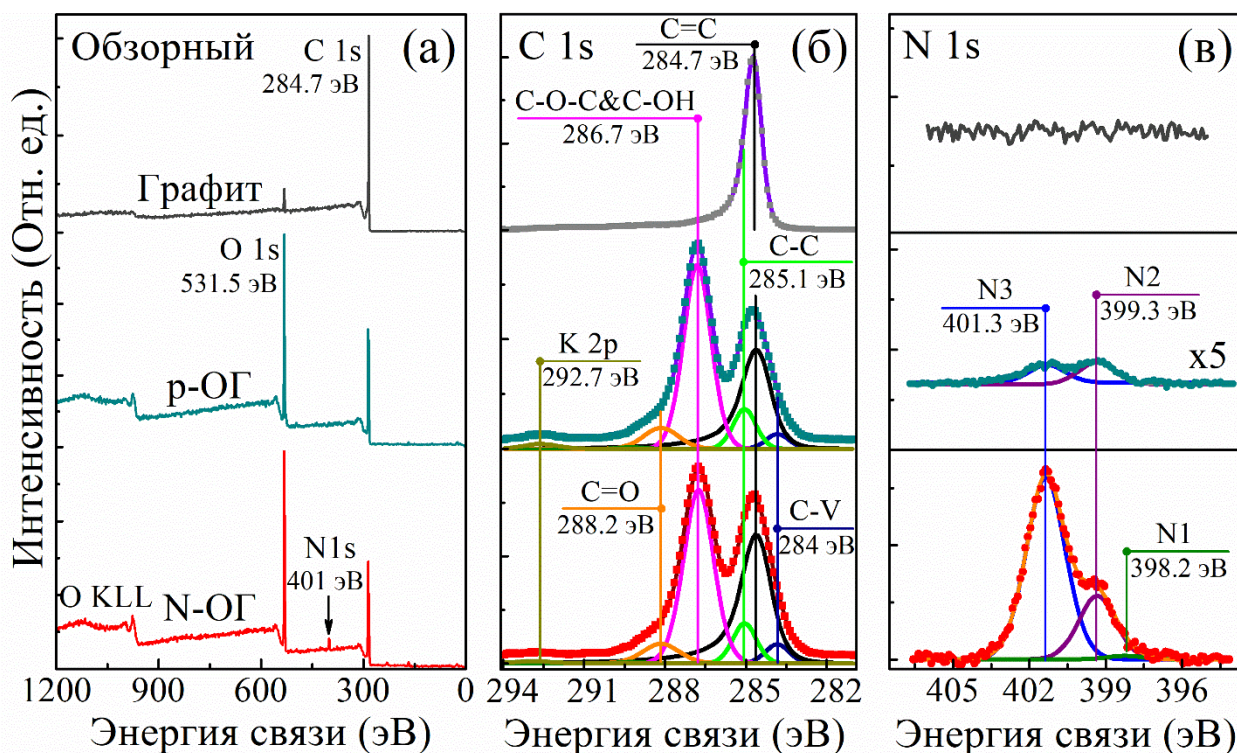


Рисунок 3.1 – а) Обзорный, б) C 1s и в) N 1s РФЭ спектры образцов исходного графита, **p-ОГ** и **N-ОГ**. РФЭ спектры C 1s и N 1s представлены после процедуры разложения

В то же время, в отличие от **p-ОГ**, образец **N-ОГ**, полученный с использованием нитрата натрия, содержит значительное количество азота, о

чем свидетельствует интенсивный пик N 1s в обзорном РФЭ-спектре образца вблизи ~401 эВ. Проведенные расчеты показывают, что относительная концентрация азота в материале составляет порядка 4.9 ат.%. Эта величина сопоставима с содержанием азота в графене, которое обычно достигается в результате допирования вОГ азотом различными ранее применявшимися способами, например, путем химической обработки аммиаком, гидразином, меламином и т. д. [102, 103, 117, 154], а также путем имплантации азота с использованием ионной бомбардировки материала при условии отсутствия аморфизации графенового слоя [104, 167]. В то же время, в образце **p-ОГ** спектральный сигнал азота в обзорном РФЭ спектре отсутствует. Более детальный анализ образца на основе получения РФЭ спектра основного N 1s уровня указывает все же на присутствие некоторого количества азота (рисунок 3.2в), однако в следовых количествах в полученном материале с концентрацией менее 0.3 ат.%.

Чтобы проанализировать, связан ли обнаруженный азот с молекулярными соединениями, загрязняющими исследуемые образцы, или азот действительно был внедрен в структуру ОГ, был проведен анализ N 1s РФЭ спектров **p-ОГ** и **N-ОГ** после разложения. В результате разложения в полученных спектрах можно выделить три пика, расположенные вблизи 398.2 эВ, 399.3 эВ и 401.3 эВ, указывающих на присутствие пиридинового азота (N1), пиррольного азота (N2) и замещающего азота (N3), соответственно. В **p-ОГ** пирролы и замещающий азот представлены в следовых количествах и находятся практически в равных относительных концентрациях (52% и 48%, соответственно). В то же время, в образце **N-ОГ** преобладает замещающий азот, на долю которого приходится около 74% от всего внедренного азота, тогда как относительное содержание пиридинов и пирролов равно ~2% и 24% соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что во время синтеза ОГ с использованием метода окисления Хаммерса происходит допирование материала азотом. Интересно, что тот же эффект может быть обнаружен и в

серии ранее опубликованных научных работ, посвященных синтезу ОГ [168-170]. В них сигнал от азота присутствует в приведенных обзорных РФЭ спектрах, хотя авторы не обсуждали данный эффект. Очевидно, что в случае **N-ОГ** источником азота является нитрат натрия. Однако, он исключен из методики синтеза **p-ОГ**, и образование даже небольших количеств частиц азота в этом материале требует объяснения. Однако, дальнейший тщательный анализ реагентов, использованных во время синтеза, показал, что использованная серная кислота содержала небольшое количество азотной кислоты, что является следствием технологии производства H_2SO_4 путем регенерации из нитрующей смеси. Это объясняет незначительное допирование азотом образца **p-ОГ**.

Предположение о возможном ковалентном присоединении $-NO_2$ из нитрата натрия во время синтеза ОГ и дальнейшего участия данной группы в наблюдаемом допировании было подтверждено N 1s РФЭ и ИК спектрами материала (рисунок 3.2), извлеченного из реакционной смеси в процессе синтеза **N-ОГ** непосредственно перед процедурой гидролиза (**ОГ-Нит**). Как видно, в N 1s РФЭ спектре наряду с пиками азота N1-N3 дополнительно появляется спектральная особенность с энергией ~ 406.5 эВ, что соответствует присутствию в материале нитрогрупп, $-NO_2$ или нитроэфирных групп $-O-NO_2$ [171]. Кроме того, необходимо отметить, что этот пик является доминирующим. Это указывает на высокую относительную концентрацию нитратов по сравнению с другими азотными соединениями в исследуемом материале. На присутствие нитратов, а также сложных эфиров нитратов дополнительно указывают различимые полосы поглощения вблизи 1280 см^{-1} , 872 см^{-1} и 1160 см^{-1} в ИК спектре **ОГ-Нит**. Что характерно, данные полосы исчезают после завершения синтеза **N-ОГ** и удаления нитратных групп, что также видно из ранее приведенных N 1s РФЭ спектров образца **N-ОГ**.

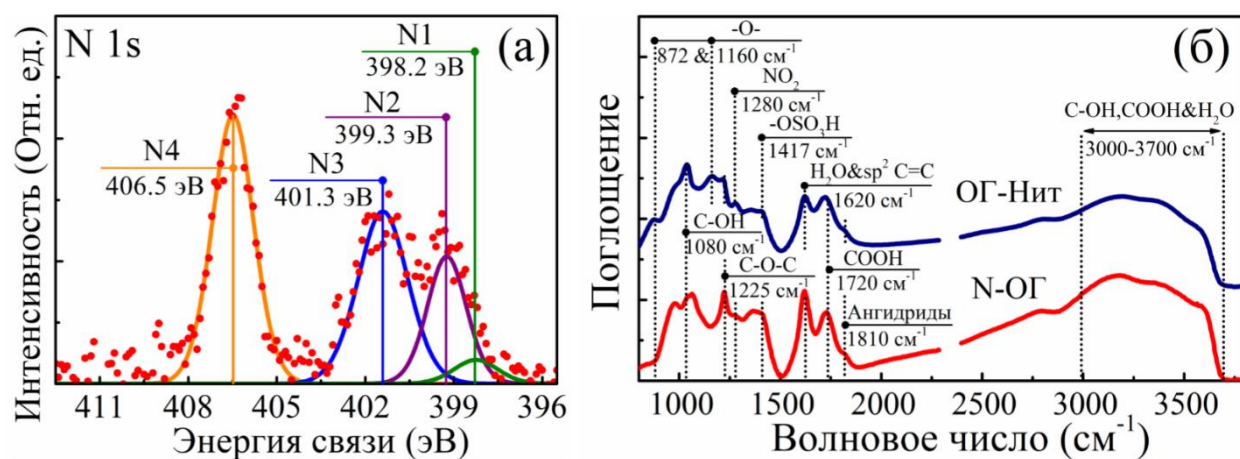


Рисунок. 3.2 – а) N 1s РФЭ спектр образца **ОГ-Нит**. б) ИК спектры образцов **ОГ-Нит** и конечного продукта, **N-ОГ**. ИК спектр образца **N-ОГ** представлен для сравнения

На рисунке 3.3 представлен C 1s РФЭ спектр образца **ОГ-Нит**, демонстрирующий, что материал представляет собой частицы ОГ на стадии окисления, а не примеси в ходе синтеза. Содержание азота, рассчитанное на основе количественной относительных площадей пиков N 1s, O 1s и C 1s образца **ОГ-Нит**, оценивается равным 4 ат. %.

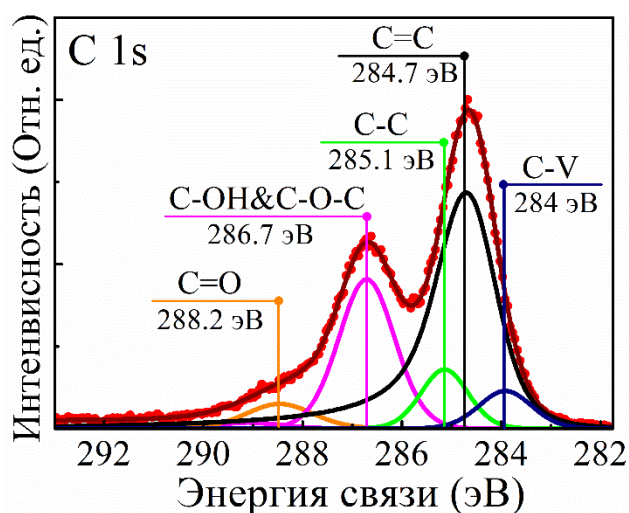


Рисунок. 3.3 – C 1s РФЭ спектр образца **ОГ-Нит**

Допирование ОГ в результате конвертации нитрогруппы вероятней всего обусловлено перегруппировкой химических связей на краях вакансионного дефекта, что приводит к внедрению азота и образованию замещающего азота с одновременным удалением остаточного кислорода в

результате его реакции с атомами водорода из углеводных групп CH/CH_2 . Очевидно, что в случае субнанометровых отверстий, где атом азота может координироваться только двумя атомами углерода, результате описанного процесса происходит образование пиридинов и пирролов. Тенденция включения азота в различных формах в областях вакансий и положения с кислородсодержащими функциональными группами уже была продемонстрирована как теоретически, так и экспериментально [113, 172, 173]. Очевидно, что концентрация внедренного азота по предложенной реакции зависит от концентрации вакансионных дефектов, как изначально присутствующих, так и образующихся при окислении [124], и продолжительности процесса интеркаляции, который определяет число переходов нитратных групп в аци- форму и дальнейшему встраиванию азота в графен.

3.2 Конвертация азотных примесей в процессе термического восстановления

Чтобы далее определить возможность получения N-допированного графена из синтезированного N-ОГ и проанализировать изменение типа и концентрации азота в полученном материале, пленки N-ОГ были модифицированы путем термического отжига при температуре $T=375$ °C на воздухе. На рисунке 3.4 показаны C 1s и N 1s РФЭ спектры восстановленного N-ОГ (N-вОГ). При восстановлении большая часть кислородсодержащих групп, в частности гидроксилы и эпоксиды, были удалены, о чем свидетельствует пропадание пика C-OH и C-O-C и значительное снижение интенсивности пика, соответствующего C=O группам. Появление сателитного пика $\pi-\pi^*$ при 291 эВ указывает на восстановление sp^2 -гибридизованной графеновой решетки после удаления кислородсодержащих групп с поверхности графеновых слоев. На это также указывает и изменения в спектрах поглощения в УФ-видимой области (рисунок 3.5).

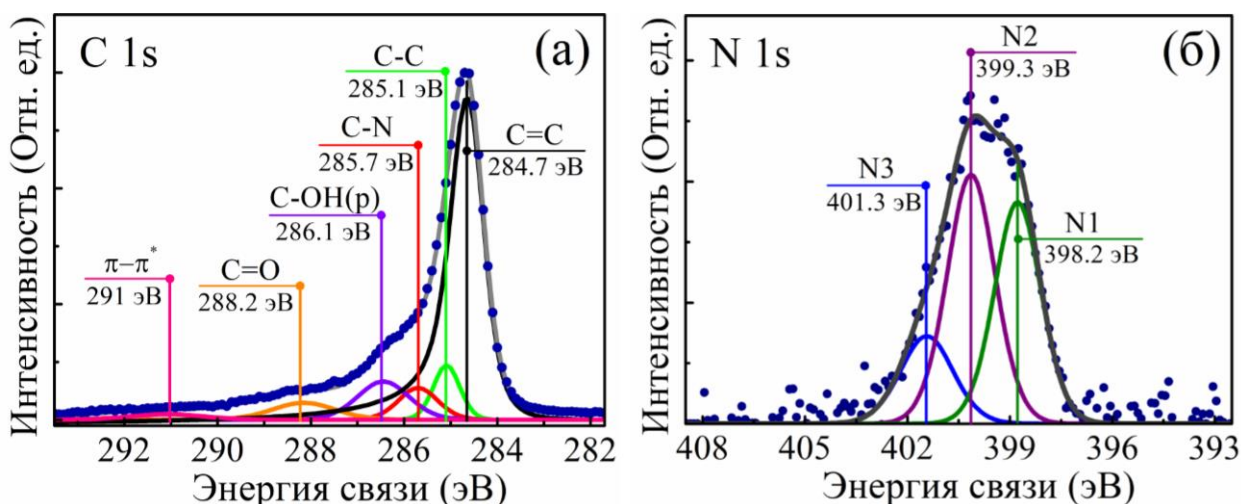


Рисунок 3.4 – а) C 1s и б) N 1s РФЭ спектры образца **N-VOG**

С другой стороны, в C 1s РФЭ спектре появляется новый пик вблизи 286.2 эВ (C-OH (p)), соответствующий расположенным по краям фенолам, которые. Данные группы, как известно, образуются при термическом восстановлении ОГ и очень устойчивы при температурах ниже 800 °C [82, 156]. Кроме того, пик C-N вблизи 285.7 эВ становится различим, ранее маскируемый доминирующим пиком C-OH и C-O-C. Восстановление **N-OГ** приводит к повышению отношения C/O до 12.1, что соответствует значениям, наблюдаемым для **VOГ**, полученного термическим отжигом или химическим восстановлением.

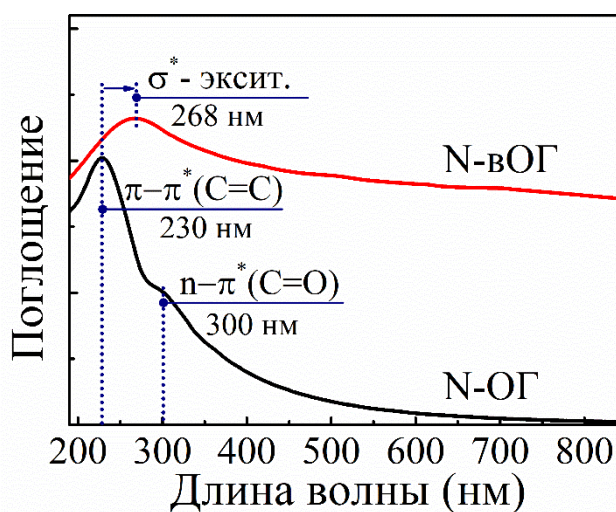


Рисунок 3.5 – Спектры поглощения **N-OГ** и **N-VOГ** в УФ- и видимой области спектра

Несмотря на удаление кислородсодержащих групп, концентрация азота после восстановления остается практически такой же, какой она была в **N-ОГ**. Это видно из сравнения обзорных РФЭ спектров **N-ОГ** и **N-вОГ**, представленных на рисунке 3.6. Последующий количественный анализ приведенных спектров дает значение содержания азота около 4.7 ат.% в образце **N-вОГ**. В то же время, при переходе от **N-ОГ** к **N-вОГ** происходят значительные изменения в составе азотных примесей (Рисунок 3.4). Относительная концентрация замещающего азота снизилась почти в 4 раза, с 74% до 19%. Напротив, пиридиновые и пиррольные состояния стали доминирующими, с относительными концентрациями азота в данных состояниях равными 37% и 43%, соответственно.

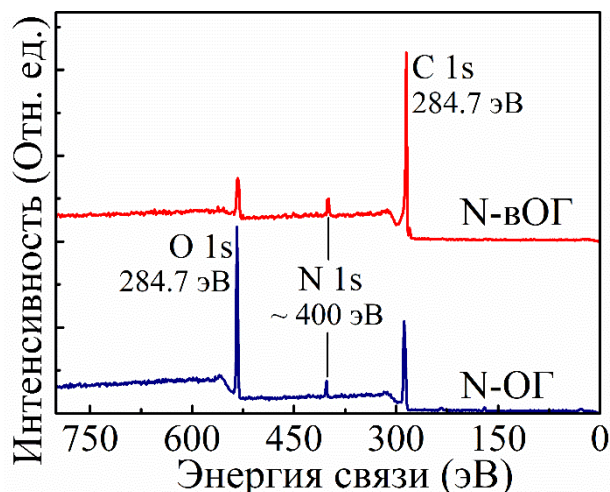


Рисунок 3.6 – Обзорные РФЭ спектры образцов **N-ОГ** и **N-вОГ**

Конвертация замещающего азота в пиррольную и пиридиновую формы также продемонстрирована на основе анализа полученных спектров рентгеновского поглощения вблизи края азота (NK), представленных на рисунке 3.7. Наличие узких и хорошо разрешенных спектральных особенностей, соответствующих π^* и σ^* резонансам различных электронных состояний азота, обеспечивают более достоверное определение различных конфигураций встроенного азота по сравнению с анализом накладывающихся спектральных особенностей в N 1s РФЭ спектрах [157]. В NK спектре

рентгеновского поглощения образца N-ОГ можно выделить два резонанса с максимумами при энергиях 400.9 эВ (N3) и 405.4 эВ (N5), первый из которых соответствует переходам в π^* -состояния в замещающем азоте, а второй - переходам электронов с основных N 1s уровней на σ^* электронные уровни, локализованные на различных C-N связях. После проведенной термической обработки в спектре РП полученного образца **N-вОГ** возникают новые хорошо разрешенные π^* -резонансы от пиридиновых (N1) и пирольных (N2) фрагментов N-допированного графена, которые становятся доминирующими, хотя особенность N3 также сохраняется. Наряду с появлением новых π^* -резонансов, σ^* - резонанс в спектре РП значительно расширяется и смещается в сторону более высоких энергий (N6). Этот эффект обусловлен увеличением числа различных конфигураций связей C-N, что приводит к изменению и, в частности, уширению спектра электронных состояний, связанных с σ молекулярными орбиталями. Ранее Schultz с соавторами продемонстрировали, что термический отжиг ОГ, модифицированного нитрильными или аминными группами, приводит к конвертации данных функциональных групп сначала в пиридиновые гетероциклы, а затем в замещающий азот, внедренный в структуру графеновой плоскости [157]. Кроме того, было показано, что замещающий азот является наиболее стабильной формой азота в графене после его отжига при 1000 °С, тогда как пиридиновый азот является доминирующим типом допирующей примеси после термического восстановления ОГ в диапазоне температур от 300 до 750 °С.

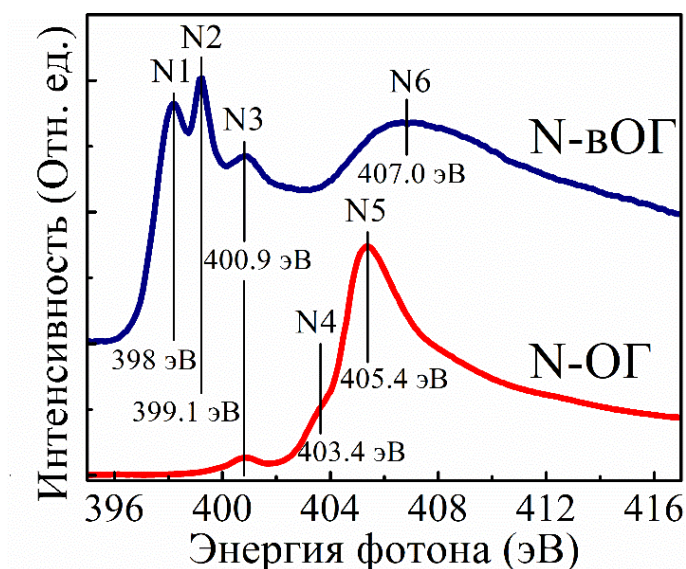


Рисунок 3.7 – Спектры рентгеновского поглощения вблизи края азота образцов N-ОГ и N-вОГ

Полученные в рамках данной работы результаты согласуются с этими данными, хотя здесь мы наблюдаем превращение изначально внедренного замещающего азота в пирролы и пиридины. Это можно объяснить следующим образом. В процессе термического восстановления в области температур от 300 до 800 °С происходит образование дефектов в графеновой решетке, в частности формирование вакансий и отверстий суб-нанометрового размера. Данный процесс связан с удалением кислородсодержащих групп [74, 141]. В результате, атомы азота, изначально присутствующие в виде азота замещения, могут оказываться в области края графенового листа с образованием пиридиновой или пиррольной формы азота. Данный процесс может происходить как в случае образования вакансии непосредственно вблизи азота замещения, так и в случае миграции вакансии, вызванной нагревом образца. Необходимо отметить, что для образования пиррольной группы также необходимо присутствие водорода. Его источником может выступать реакция элиминирования гидроксидов и карбоксидов, в ходе которой образуются молекулы CO и CO₂ [141, 174], а водород из кислородсодержащей группы остается в структуре графена в виде углеводородных групп CH. В то же время, при протекании данной реакции элиминирования группы вблизи азотной

примеси совместно с образованием вакансионного дефекта водород может соединиться с краевым азотом, образуя пиррольную группу.

3.3 Электрофизические свойства ОГ и вОГ после допирования азотом

Чтобы определить, как проводимое допирование вОГ азотом влияет на свойства полученного материала, были проведены сравнительные исследования электрофизических характеристик пленок **N-вОГ** и **p-вОГ**. Оба материала обладают близкими значениями степени восстановления, что демонстрируют результаты анализа полученных C 1s РФЭ спектров, представленных на рисунке 3.8. Рассчитанное соотношение C/O для образца **p-вОГ** составило 11.9, тогда в случае **N-вОГ** оно равно 12.1, как было сказано выше.

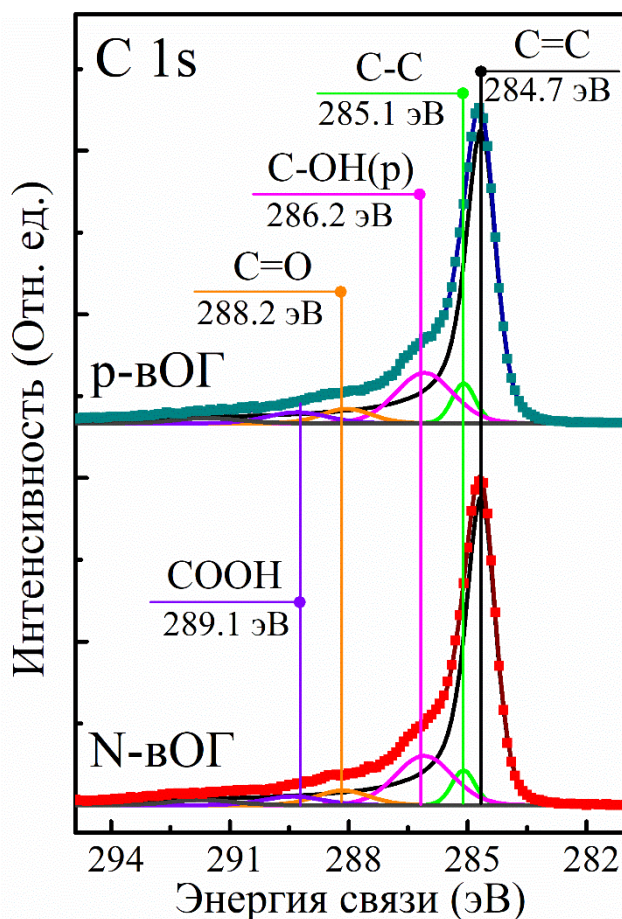


Рисунок 3.8 – C 1s РФЭ спектры образцов **p-вОГ** и **N-вОГ**

Были также проведены структурные исследования образцов **N-ОГ** и **p-ОГ** с помощью ПЭМ, СЭМ и метода лазерной дифракции (рисунок 3.9). Анализ полученных изображений ПЭМ и соответствующих картин электронной дифракции демонстрирует, что оба материала представлены преимущественно однослойными частицами вОГ с высоким структурным совершенством. В частности, наблюдается отсутствие наноразмерных дефектов, а наличие точечной картины электронной дифракции с отсутствием размытия дифракционных максимумов указывает на наличие протяженных областей с бездефектной графеновой кристаллической решеткой. Изображения СЭМ и гистограммы распределения частиц по размерам, полученные на основе измерений методом лазерной дифракции, демонстрируют, что как **N-ОГ**, так и **p-ОГ** характеризуются средним размером частиц порядка ~ 5 мкм. Таким образом, на основе полученных результатов можно утверждать, что разница в электрических свойствах пленок **N-ОГ** и **p-ОГ**, обладающих одинаковой толщиной, будет обусловлена непосредственно проведенным допированием графена при отсутствии значимого влияния других факторов.

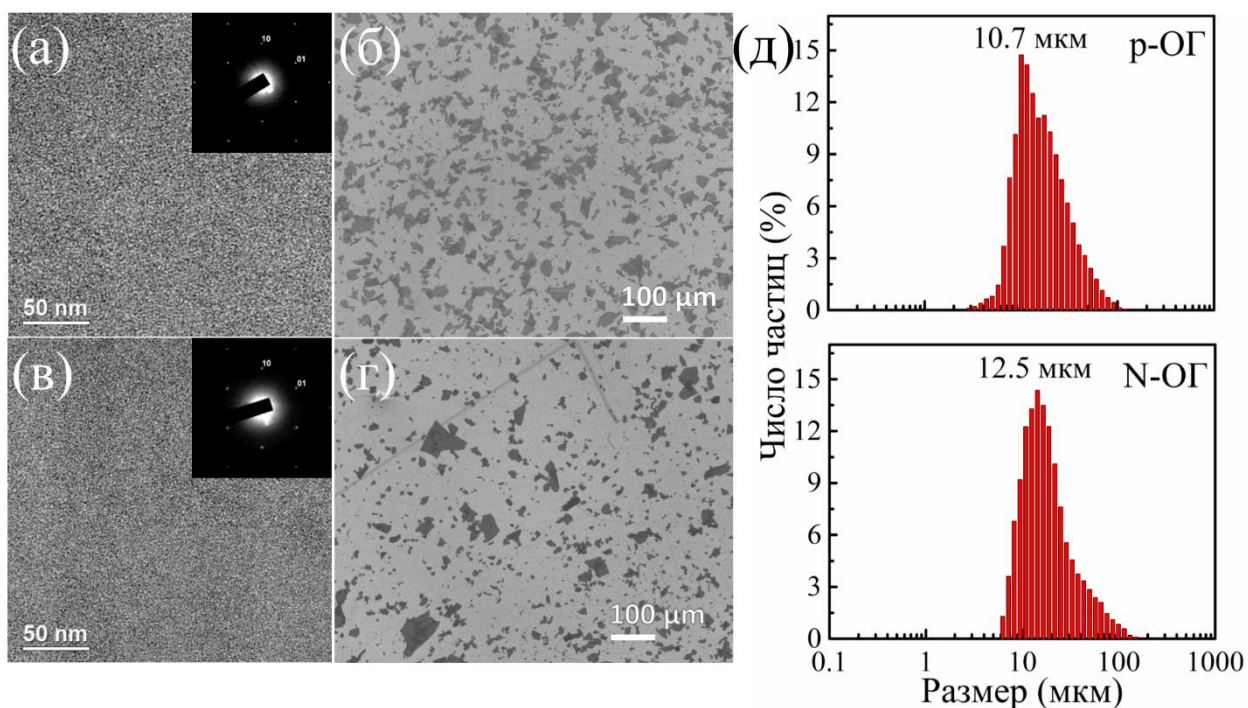


Рисунок 3.9 – а, в) ПЭМ изображения и картины электронной дифракции, полученные для индивидуальных пластинок **p-ОГ** и **N-ОГ**, соответственно. б, г) СЭМ изображения массивов пластинок **p-ОГ** и **N-ОГ**, соответственно. д) Распределения частиц ОГ по размерам, полученные на основе анализа СЭМ изображений и результатов измерений методом лазерной дифракции

На рисунке 3.10а показаны прямая и обратная ветви вольтамперной характеристики для образцов **N-вОГ** и **p-вОГ**, полученные в диапазоне напряжений от -3 до 3 В. Линейная зависимость напряжения от тока подтверждает наличие омического контакта между исследуемыми пленками и измерительными электродами. Сопротивление образцов **N-вОГ** и **p-вОГ**, а также далее и их электропроводность были рассчитаны с учетом геометрии пленок и усреднены по результатам серии из 5 измерений. Установлено, что значения сопротивления пленок при комнатной температуре составляют 54 к Ω /кв и 98 к Ω /кв для образцов **N-вОГ** и **p-вОГ**, соответственно. С учетом морфологии исследуемых пленок, толщиной 10 и 30 нм, соответственно, это соответствует значениям проводимости 230 и 127 См/м для **N-вОГ** и **p-вОГ**, соответственно.

Полученные данные показывают, что проведенное допирование вОГ азотом почти вдвое увеличивает проводимость материала. Это связано с участием неподелённой электронной пары замещающего азота и пирролов в образовании общего облака делокализованных π -электронов в графеновой сети, что приводит одновременно к росту плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми и увеличению длины сопряженной цепи, совместно обеспечивающим рост проводимости графенового слоя. Ранее этот эффект демонстрировал, например, Park с соавторами [39] для случая вОГ допированного азотом с использованием гидразина. В рамках данного подхода, в ходе модификации в структуре графенового листа происходило образование пиразолов – шестичленных ароматических циклов, которые содержат два атома азота и по своей электронной структуре сходны с

замещающим азотом. В то же время пиридиновая и пиррольная формы азота не могут участвовать в рассматриваемом процессе, так как неподелённая электронная пара азота в данной конфигурации не участвует в образовании делокализованной π -сопряженной системы графена. В то же время, необходимо отметить, что известным отрицательным эффектом допирования графена азотом, особенно с внедрением замещающего азота, является образование дополнительных центров рассеяния для баллистического транспорта электронов, что приводит к общему наблюдаемому снижению проводимости графена [39, 95]. Однако, если допированный азот локализован в кластерах [161], а не распределен однородно по всей площади листа графена, и вместо баллистического транспорта доминирует прыжковый механизм проводимости, влияние рассеяния заряда на допирующих атомах азота будет незначителен.

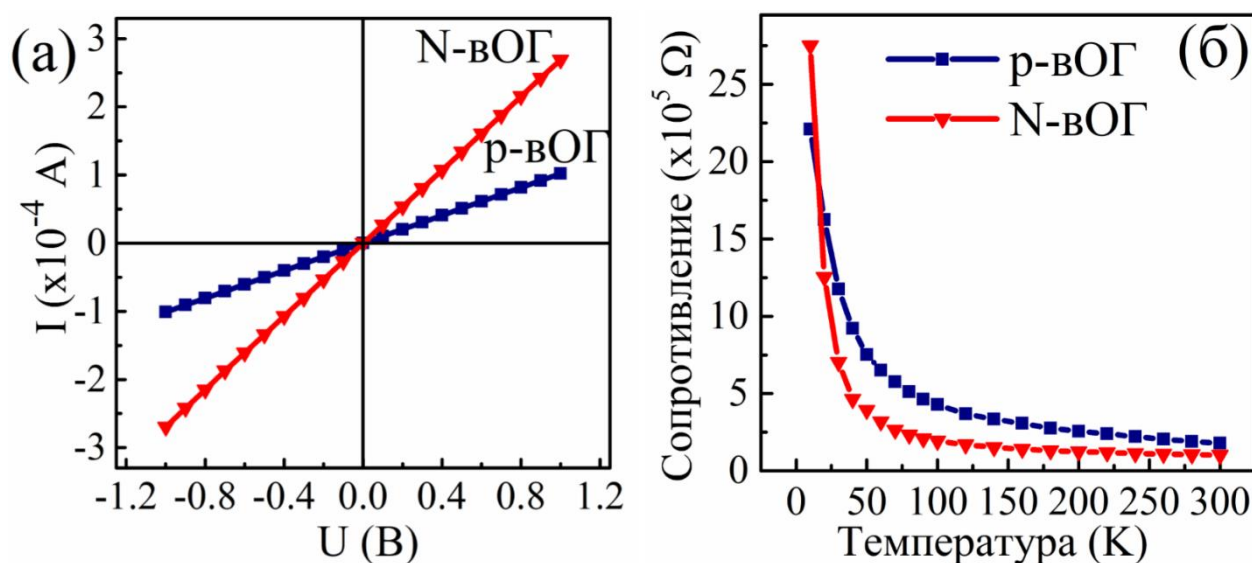


Рисунок 3.10 – а) Вольтамперная характеристика для пленок р-воГ и N-воГ. б) Температурная зависимость исследуемых образцов в диапазоне температур от 10 до 300 К

Чтобы получить представление о механизмах электропроводности в **N-воГ** и **р-воГ**, были проведены температурные измерения электрического сопротивления образцов в интервале температур от 10 до 300 К. Значения сопротивления для каждого образца измеряли при фиксированном

напряжении, равном 1 В. На рисунке 3.10б приведен график зависимости сопротивления от температуры, построенный в полулогарифмическом масштабе. Как видно, в широком диапазоне температур сопротивление листа быстро уменьшается более чем на 2 порядка. Это является отличительной особенностью полупроводниковой природы пленок, свидетельствующей о механизме прыжковой проводимости в полученных материалах, которая может быть выражена следующим соотношением:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p \quad (3.1)$$

где R_0 – характеристическое сопротивление образца, T_0 - характеристическая температура, а p - характеристический показатель, значение которого соответствует разным типам прыжковой проводимости [175-177]. В частности, механизм прыжковой проводимости может описываться законом Мотта или законом Эфроса-Шкловского. В рамках теории Мотта плотность состояний вблизи уровня Ферми (E_F) принимается постоянной. Такой подход применим для систем с высокой степенью структурного совершенства, а также при температурах более 1-2 К, когда все уровни вблизи уровня Ферми заполнены. При описании прыжковой проводимости согласно закону Мотта, как было установлено, для двумерных систем значение p равно 1/3 [176, 177], а характеристическая температура T_0 описывается следующим соотношением:

$$T_0 \equiv \frac{3}{k_B N(E_F) \xi^2} \quad (3.2)$$

где $N(E_F)$ плотность состояний вблизи E_F и ξ – длина локализации электронов в материале. В то же время, в рамках теории прыжковой проводимости Эфроса-Шкловского дополнительно учитывается тот факт, что плотность электронных состояний вблизи E_F не является постоянной величиной, а линейно уменьшается с снижением энергии в 2D-системах [178, 179], что обычно наблюдается при низких температурах, а также при высокой дефектности материала. В случае закона Эфроса-Шкловского

характеристический показатель $p = 1/2$, а характеристическая температура равна:

$$T_0 \equiv \frac{2.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_B \xi} \quad (3.3)$$

Обычной практикой определения типа прыжковой проводимости является построение графика зависимости $\ln R$ от $T^{-1/3}$ (закон Мотта) или $T^{-1/2}$ (закон Эфроса-Шкловского). Соответствие проводимости одной из теорий выражается в линейном характере изменения $\ln R$ от T^{-p} на построенном графике. Как видно из рисунка 3.11а, температурная зависимость $\ln R$ для образцов N-воГ и p-воГ почти идеально соответствует зависимости $\ln R$ от $T^{-1/3}$ в диапазоне температур 30–300 К. В то же время полученные данные не соответствуют линейной зависимости при их построении в координатах $\ln R$ от $T^{-1/2}$ (рисунок 3.11б). Также можно видеть, что имеется отклонение от модели Мотта ниже ~ 20 К. Однако, полученных данных недостаточно, чтобы определить, связано ли это с переходом от проводимости согласно теории Мотта к механизму, описываемому законом Эфроса-Шкловского, что является часто наблюдаемым процессом для двумерных систем.

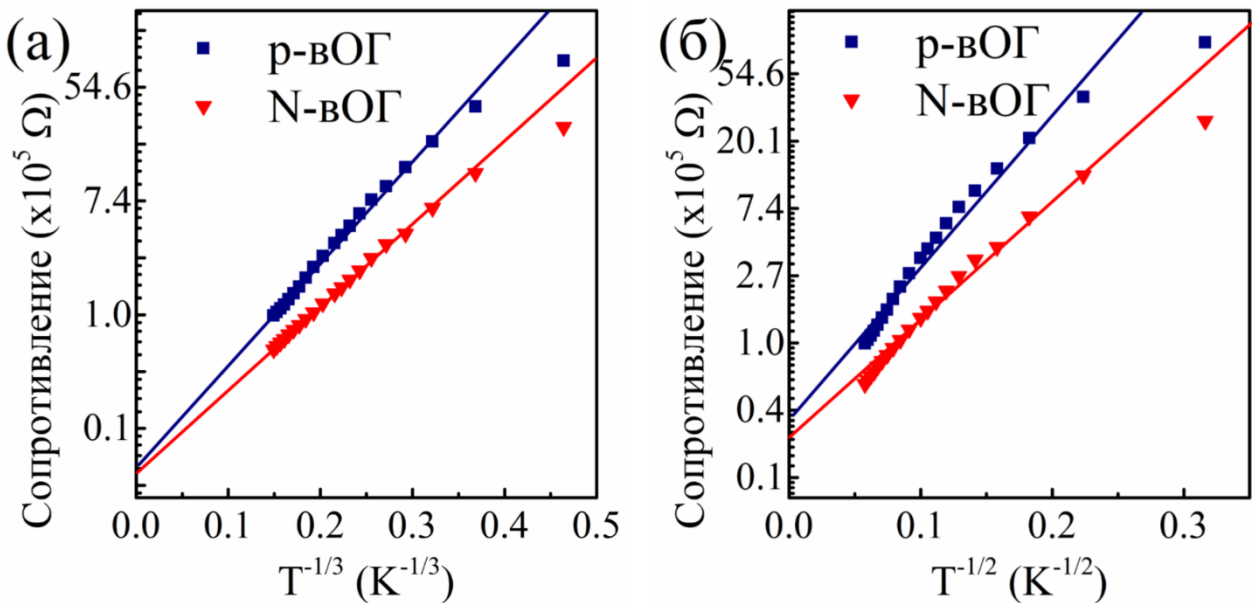


Рисунок 3.11 – а) Температурная зависимость логарифма сопротивления образцов **N-вОГ** и **p-вОГ** от $T^{-1/3}$. б) Температурная зависимость логарифма сопротивления образцов **N-вОГ** и **p-вОГ** от $T^{-1/2}$

Чтобы дополнительно подтвердить сделанный вывод, также был проведен анализ изменения безразмерной энергии активации W , которая может быть получена как логарифмическая производная уравнения (3.1) [180]:

$$W = \frac{\partial \ln R(T)}{\partial \ln T} = p \times \left(\frac{T_0}{T}\right)^p \quad (3.4)$$

На рисунках 3.12а и 3.12б представлены графики зависимости $\ln W$ от $\ln T$ для образцов **N-вОГ** и **p-вОГ**. Точки на графике соответствуют экспериментальным данным, сплошная красная линия представляет собой график функции $\ln W$ от $\ln T$ для случая $p=1/3$, а пунктирная синяя линия соответствует случаю $p=1/2$. Представленные графики четко демонстрируют, что полученные экспериментальные данные хорошо соответствуют зависимости для $p = 1/3$ для обоих материалов.

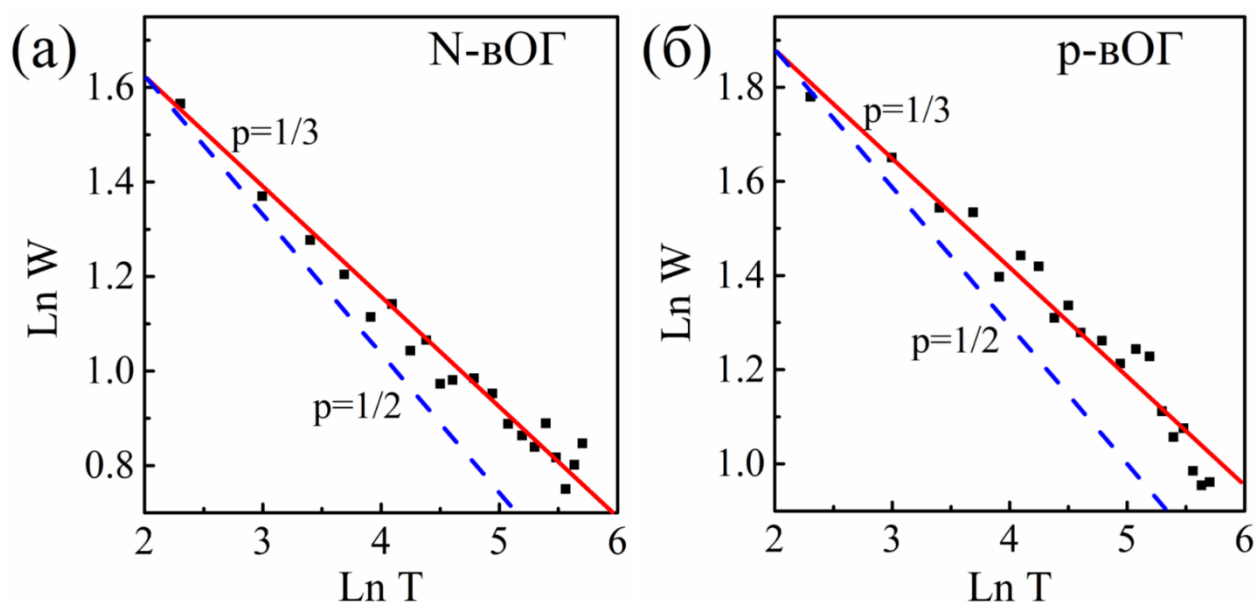


Рисунок 3.13 – Графики зависимости натуральных логарифмов энергии активации от температуры для образцов а) **N-вОГ** и б) **p-вОГ**. Сплошная красная линия представляет собой график функции $\ln W$ от $\ln T$ для случая $p=1/3$, а пунктирная синяя линия соответствует случаю $p=1/2$

Из анализа представленных графиков были получены точные значения p , равные $p = 0.3104$ для **N-ВОГ** и $p = 0.3367$ для **p-ВОГ**. Кроме того, экстраполяция экспериментальных данных в зависимости $\ln R$ от $T^{-1/3}$, представленной на рисунке 3.11а позволила получить значение коэффициента R_0 . Как можно видеть, аппроксимирующие линии зависимости сходятся при практически одинаковом R_0 с небольшим разбросом, давая значения 6.997 кОм и 6.225 кОм для **p-ВОГ** и **N-ВОГ**, соответственно. Совместно, хорошее соответствие экспериментальных данных линейной зависимости $\ln R$ от $T^{-1/3}$, соответствие показателя p значению 0.33 из графика $\ln W$ от $\ln T$, и близкое значение R_0 для обоих образцов **N-ВОГ** и **p-ВОГ** однозначно указывают на то, что эти материалы демонстрируют тот же тип механизм прыжковой проводимости, соответствующий теории Мотта. Этот результат согласуется с ранее полученными результатами других научных коллективов о наличии прыжковой проводимости, соответствующей закону Мотта, в ВОГ различной степени восстановления [44, 181].

На основе зависимости $\ln R$ от $T^{-1/3}$, а также полученных значений R_0 , могут быть получены значения характеристической температуры T_0 . Это позволяет далее оценить изменение длины локализации электронов ξ , или, иными словами, оценить изменение степени делокализации электронов, в результате проведенного допирования ВОГ. Используя выражение (3.1) и значения $R(T)$ и T с графика на рисунке 3.11а было рассчитано, что T_0 равно 5936 К и 2790 К для пленок **p-ВОГ** и **N-ВОГ** соответственно. Для определения значения длины локализации согласно выражению 3.2 требуется также определить значение $N(E_F)$ для обоих исследуемых материалов. Однако, это является затруднительной задачей, которую не удалось решить на основе имеющихся экспериментальных методов. С другой стороны, возможно сопоставить $N(E_F)$ на основе измеренных фотоэлектронных спектров валентной зоны **p-ВОГ** и **N-ВОГ** чтобы далее, используя выражение 3.2, определить степень изменения ξ в результате допирования. Чтобы оценить

диапазон энергий вблизи уровня Ферми, который необходимо учитывать при рассмотрении влияния плотности электронных состояний на перенос заряда в материале, была оценена энергия единичного прыжка носителя заряда используя следующее уравнение [182]:

$$\Delta E = kT \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/3} \quad (3.5)$$

Используя это соотношение, рассчитанные значения ΔE для p-вОГ и N-вОГ при температуре 300 К составляют 0.07 эВ и 0.05 эВ. Последующий проведенный анализ плотности состояний в области энергий 0-0.07 эВ в экспериментально измеренных спектрах валентной зоны (рисунок 3.13) демонстрирует, что значение $N(E_F)$ для обоих материалов практически одинаковое – отношение данной величины **p-вОГ** и **N-вОГ** равно 1.013.

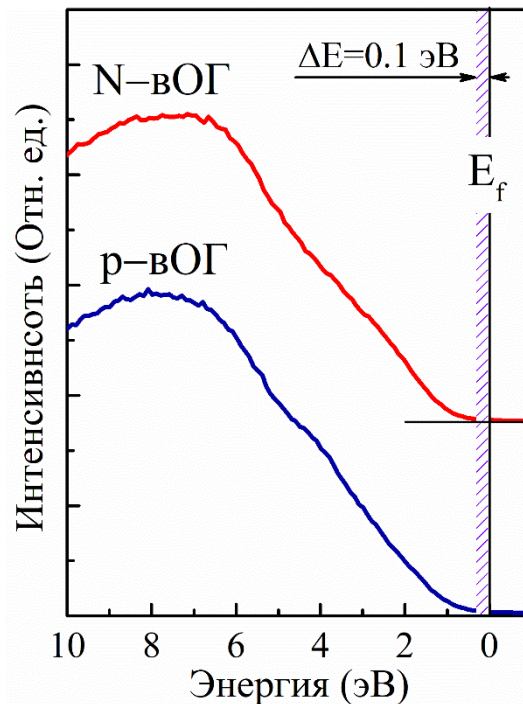


Рисунок 3.13 – Экспериментально измеренные РФЭ спектры валентной зоны образцов **p-вОГ** и **N-вОГ**

Учитывая данный факт, проведенные расчеты показывают, что допирование азотом увеличивает значение ξ в 1,46 раза, подтверждая тем самым полученное предположение о том, что наблюдаемое увеличение

проводимости связано с увеличением делокализации электронов в сети графена, обеспечиваемой внедренным азотом в форме замещающего азота и пирролов.

3.4. Выводы к Главе 3

Впервые продемонстрировано, что синтез ОГ на основе стандартного метода Хаммерса при использовании нитрата натрия приводит к N-допированию полученного ОГ с внедрением до 5 ат.% азота. Ранее данный эффект не рассматривался, хотя свидетельства о допировании ОГ азотом в ходе синтеза данного материала можно найти в ряде ранее опубликованных научных работ.

Установлено, что в рамках данного процесса допирования ОГ азот внедряется в графеновый лист преимущественно в форме замещающего азота. Допирование графена замещающим азотом позволяет наиболее эффективно модифицировать электронную структуру и электрофизические свойства графена, что связано с участием неподеленной электронной пары азота в данном состоянии в формировании π -сопряженной системы графена, а также большим электрон-донорным эффектом замещающего азота. Как результат, получение графеновых структур с высоким относительным содержанием замещающего азота является наиболее желанным, что делает разработанный метод допирования крайне востребованным в рамках синтеза и последующего применения графеновых материалов.

В то же время, обнаружено, что термическое восстановление ОГ до графена при температурах 300-400 °C приводит к конвертации замещающего азота пиридиновую и пиррольную форму. Однако, протекание данного процесса может быть предотвращено использованием других методов восстановления ОГ, в частности фотовосстановления [128, 169]. Это позволит предотвратить активное образование точечных дефектов (вакансий) и наноразмерных отверстий и сохранять азот преимущественно в замещающей форме. С другой стороны, получение вОГ с высоким содержанием пирролов

вследствие конвертации замещающего азота может быть эффективно использовано в рамках последующего применения графеновых структур в качестве катализаторов для реакций восстановления кислорода [109, 110].

Проведенный анализ температурной зависимости сопротивления немодифицированного и N-допированного вОГ продемонстрировал, что оба материала характеризуются прыжковым механизмом проводимости согласно механизму Мотта. Отличие от баллистического транспорта заряда, обычно наблюдаемого в CVD-графене или графене, полученном механическим расщеплением графита объясняется достаточно высокой концентрацией структурных дефектов (вакансий, наноразмерных отверстий, т.д.) в вОГ, возникающих в процессе восстановления и наличием остаточных кислородсодержащих групп. Оба данных фактора приводит к формированию большого количества локализованных состояний и, как результат, прыжковой проводимости в вОГ. С другой стороны, степень разупорядоченности исследуемых пленок вОГ не настолько велика, как например в случае пленок графитоподобного углерода, и энергия кулоновской щели (E_{CG}) в данных материалах все еще меньше энергии носителей заряда во всем диапазоне температур, при которых проводились измерения (от 300 до 10 К). Как результат, экспериментально исследованная прыжковая проводимость в вОГ не описывается законом Эфроса-Шкловского. Однако, можно предположить, что при дальнейшем снижении температуры при измерениях сопротивления рассмотренных пленок вОГ до значений порядка 0.1 К будет наблюдаться переход от закона Мотта к закону Эфроса-Шкловского.

Прыжковой механизм проводимости объясняет и наблюдаемый почти двукратный рост проводимости слоя вОГ после N-допирования. Присутствие неподеленной электронной пары замещающего азота и пирролов приводит к появлению дополнительных состояний и увеличения длины локализации носителей зарядов, что обуславливает рост электропроводности материала. При этом, в отличии от случая допирования графена с баллистическим

транспортом, внедренный азот не выступает в качестве центров рассеяния носителей заряда.

Как итог, был разработан эффективный легко-масштабируемый метод синтеза ОГ и дальнейшего получения ВОГ допированных азотом в заданной форме, а также установлено влияние внедренного азота на электрофизические свойства подобных материалов.

Основные результаты данной главы опубликованы в работе [1].

Глава 4. Морфология и функциональный состав производных графена, модифицированных карбоксильными и карбонильными группами

4.1. Анализ химического состава карбоксилированных и карбонилированных производных графенах

Для дальнейшего исследования влияния уже различных кислородсодержащих функциональных групп на структуру, а также электрофизические и оптические свойства графеновых материалов, были синтезированы и изучены суспензии и слои графеновых частиц (пластинок), модифицированных карбоксильными (COOH) и карбонильными (C=O) группами. **К-си** графен был получен разработанными методами фотомодификации ОГ в инертной атмосфере, тогда как **К-ни** графен – методом обработки суспензий ОГ раствором силиката натрия. Методы синтеза данных материалов описаны в разделах 2.1.2 и 2.1.3, соответственно. Структурные особенности, состав функциональных групп, а также электрофизические и оптические свойства полученных материалов подвергались сравнительному анализу с аналогичными параметрами в исходном ОГ и образцах ВОГ, который был получен в результате высокотемпературного отжига ОГ и по своим свойствам и структуре практически полностью аналогичен идеальному графену.

На рисунке 4.1 представлены ИК спектры ОГ, **К-си** графена, **К-ни** графена и ВОГ. В случае **К-си** графена наблюдается значительное изменение

структуры ИК спектра по отношению к ИК спектру ОГ, отражая удаление ряда кислородсодержащих функциональных групп. В частности, поглощение при 3000–3700 см^{-1} заметно уменьшается с уменьшением интенсивности полосы поглощения 1620 см^{-1} , указывая на практически полное удаление воды. Однако, некоторая полоса поглощения наблюдается в области 3300-3500 см^{-1} , что указывает на сохранение ряда групп, содержащих О-Н связь. Полоса поглощения вблизи 1220 см^{-1} также исчезает, подтверждая, что эпоксидные группы были удалены в процессе фотомодификации. В тоже время, возникает новая полоса поглощения 1580 см^{-1} , соответствующая колебаниям С=C. Однако комбинация различных полос поглощения, которые совместно могут быть отнесены к присутствию карбоксильных групп, а именно расположенные вблизи 1080 и 1720 см^{-1} , сохраняются в ИК спектре **К-си** графена и даже становятся доминирующими. Это подтверждает сохранение и, даже, увеличение концентрации карбоксильных групп.

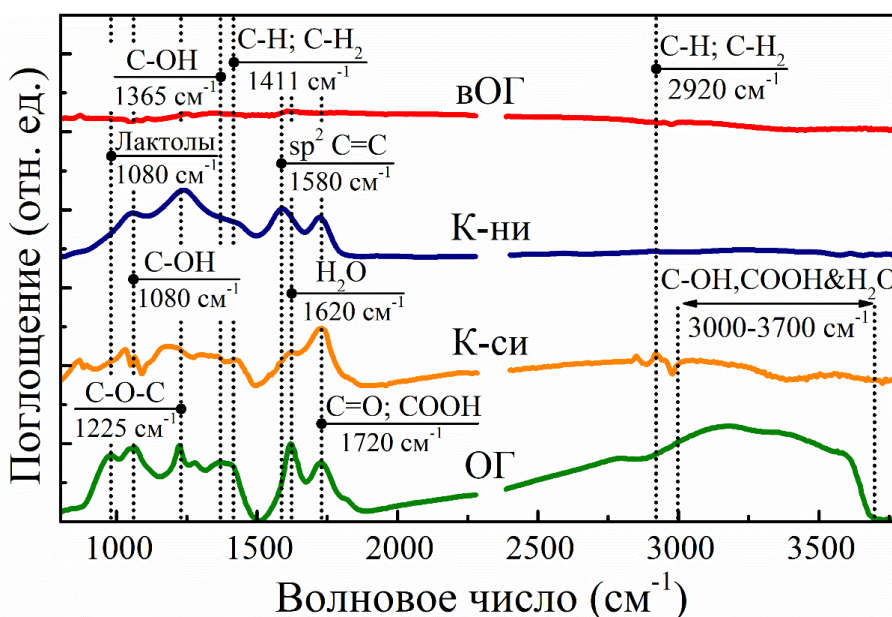


Рисунок 4.1 – ИК спектры оксида графена, **К-си** графена, **К-ни** графена и восстановленного ОГ

В случае К-ни графена также наблюдается существенная модификация ИК спектра. По аналогии с ИК спектром **К-си** графена, большая часть спектральных особенностей, первоначально представленных в ИК спектре ОГ,

исчезает или уменьшается. В то же время пик при 1720 см^{-1} практически не меняется, а в области $1570\text{-}1580\text{ см}^{-1}$ появляется полоса колебательных связей $\text{C}=\text{C}$ связей. Полоса поглощения вблизи $1220\text{-}1230\text{ см}^{-1}$ также сохраняется, что указывает на сохранение в структуре материала части эпоксидных групп, вероятно – в форме лактонов, как наиболее стабильных соединений данного типа. Сохранение пика при 1720 см^{-1} указывает на сохранение или даже увеличением количества карбонильных групп. Это утверждение подтверждается тем фактом, что несмотря на то, что пик при 1720 см^{-1} связан как с карбонилами, так и с карбоксилатами, отсутствие каких-либо заметных спектральных особенностей в области $3000\text{-}3700\text{ см}^{-1}$, а также 1365 см^{-1} и 1080 см^{-1} означает, что в данном случае особенность в ИК спектре вблизи 1720 см^{-1} обусловлена именно $\text{C}=\text{O}$ группами.

По сравнению с процессами модификации графена карбоксильными или карбонильными группами, термическое восстановление ОГ приводит к полному отсутствию каких-либо заметных полос поглощения в ИК-спектре. Пик, связанный с колебаниями $\text{C}=\text{C}$ связей при 1580 см^{-1} также исчезает, хотя число связей $\text{C}=\text{C}$ в случае вОГ существенно больше, чем в **К-си** и **К-ни** графене. Это связано с тем, что в случае модифицированных графенов, неполное удаление кислородсодержащих групп приводит к образованию в структуре графенового слоя локализованных и изолированных sp^2 -доменов с размерами несколько нанометров. С другой стороны, полная модификация ОГ до графена, достигаемая при высокотемпературном отжиге, обеспечивает объединение изначально изолированных sp^2 -доменов в графеновой структуре и увеличение общей степени делокализации системы π -связей. Это обуславливает уширение линии колебаний $\text{C}=\text{C}$ связей, постепенное снижение ее интенсивности и, наконец, полное отсутствие в ИК спектре при максимальном восстановлении делокализованной π -сопряженной системе, что и наблюдается в случае вОГ и, частично – в **К-си** графене.

Чтобы далее подтвердить выводы о модификации графена карбоксильными и карбонильными группами, те же образцы ОГ, **К-си**

графена, **К-ни** графена и вОГ были исследованы методами РФЭС и РСП. Обзорные РФЭ спектры и РФЭ спектры основных С 1s и О 1s уровней представлены на рисунке 4.2. Для всех образцов можно отметить присутствие в обзорных РФЭ спектрах только доминирующих спектральных линий О 1s и С 1s. Это указывает на высокую чистоту полученных образцов с наличием только следовых концентраций азотных и серных соединений, сохраняющихся после синтеза, менее 0.3 ат.%. В случае исходного ОГ линия О 1s обладает более высокой интенсивностью по сравнению с линией С 1s. Это указывает на высокую степень окисления графена с отношением С/О, которое по проведенным расчетам составляет 1.95. После модификации графена карбоксильными и карбонильными группами интенсивность линии О 1s уменьшается в ~3 раза и расчетное значение отношения С/О для **К-си** и **К-ни** графена составляет 6.1 и 5.6, соответственно. Это значение меньше, чем в случае образца вОГ, для которого отношение С/О оценивается как 17.9. Таким образом, анализ обзорных РФЭ-спектров подтверждает наличие кислородсодержащих групп в процессах модификации графена карбоксильными и карбонильными группами.

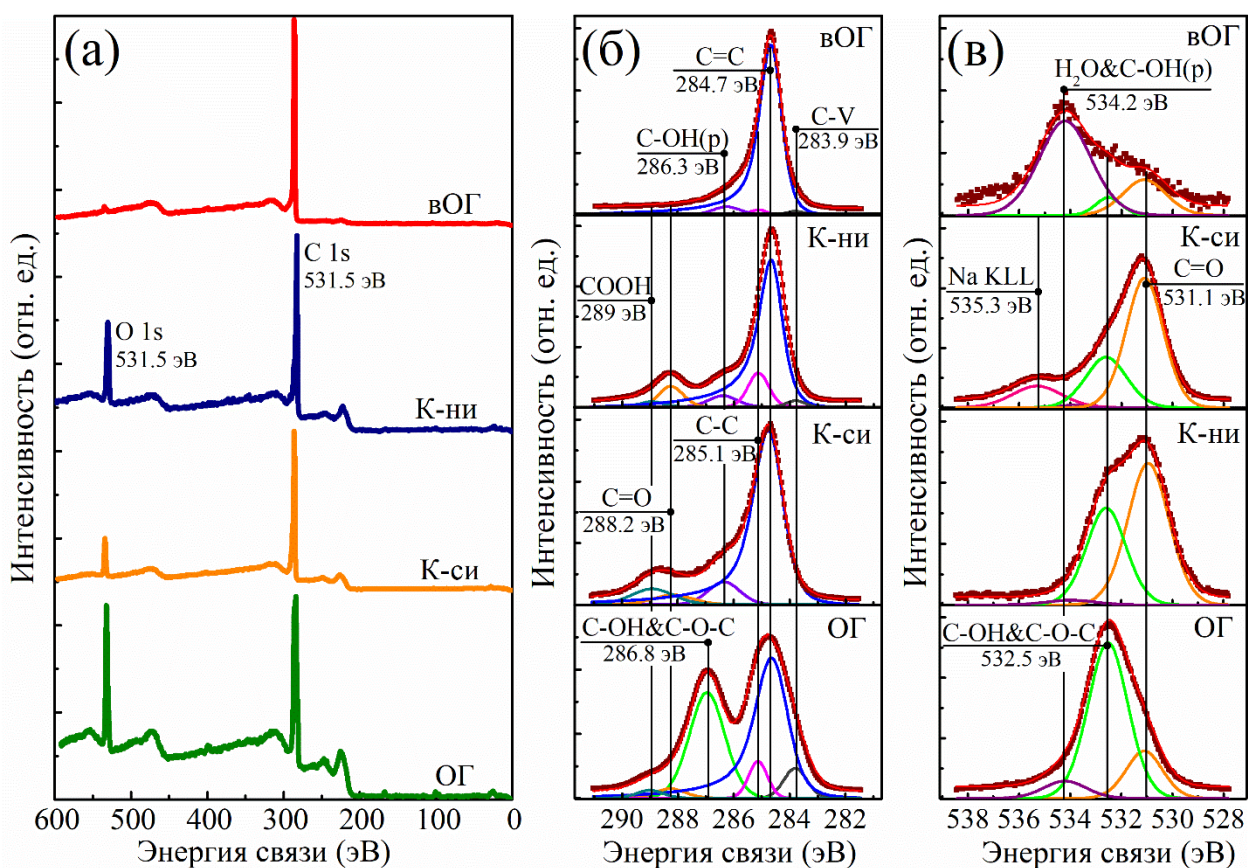


Рисунок 4.2 – а) Обзорные РФЭ спектры образцов OГ, **К-си** графена, **К-ни** графена и **VOГ**. б, в) РФЭ спектры остовных C 1s и O 1s уровней образцов OГ, **К-си** графена, **К-ни** графена и **VOГ** после разложения.

Состав функциональных групп в исследуемых образцах был определен на основе анализа C 1s и O 1s РФЭ спектров после их разложения. Результаты, полученные с помощью количественного анализа полученных РФЭ-спектров после разложения, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Относительная концентрация функциональных групп, атомов углерода графеновой решетки в различных состояниях и соотношение C/O образцах OГ, **К-си** графена, **К-ни** графена и **VOГ**, рассчитанные на основе анализа полученных РФЭ спектров остовного C 1s уровня после разложения. Относительная концентрация представлена в ат. %.

	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	>C=O	COOH	C/O
Энергия связи (эВ)	283.9	284.7	285.1	286.8	288.2	289.0	
ОГ	6.34	48.82	6.33	33.77	2.73	2.01	1.95
К-ни	1.83	71.79	11.10	5.14	8.01	2.13	6.10
К-си	0.43	79.35	0.57	6.28	3.36	10.01	5.6
вОГ	1.51	92.75	1.88	3.86	0.11	0.02	17.9

Как можно видеть, модификация графена как карбоксильными, так и карбонильными группами приводит к резкому снижению концентрации гидроксильных и эпоксидных групп на поверхности графеновых слоев, с ~40 ат.% до 5-6.5 ат.%. Аналогично, в случае вОГ концентрация гидроксильных и эпоксидных групп оказывается меньше 4 ат.%. Однако, в образце вОГ наблюдается также и низкая интенсивность пиков, соответствующих карбоксильным и карбонильным группам – 0.02 ат.% и 0.1 ат.%, соответственно. Напротив, в случае **К-си** графена проведенная модификация приводит к более чем пятикратному увеличению содержания групп относительно исходного ОГ, с 2 ат.% до 10 ат.%. В то же время, в случае модификации карбонильными группами количество С=О увеличивается с ~2.73 ат.% до 9 ат.%, т.е. наблюдается трехкратный рост содержания данной функциональной группы. Доминирующий характер COOH и С=О групп в **К-си** графене и **К-ни** графене, соответственно, также демонстрируют и полученные РФЭ спектры основного О 1s уровня. В исходном ОГ пик 532.5 эВ, соответствующий присутствию гидроксильных и эпоксидных групп, является наиболее интенсивным. После применения процедур карбоксилирования и карбонилирования пик 531.1 эВ, связанный с наличием кислорода в состоянии С=О, становится или доминирующим (**К-ни** графен) или по своей интенсивности аналогичным пику С-OH&С-O-C (**К-си** графен), что связано с присутствием как С=О, так и С-OH связей в карбоксильной группе. В то же время, пики кислородсодержащих групп в вОГ практически

полностью отсутствуют, и только пик 534,2 эВ, который соответствует присутствию следовых количеств интеркалированной воды и фенольных групп на краях может быть выделен в спектре [156].

Доминирующий характер COOH и C=O групп в **К-си** графене и **К-ни** графене при отсутствии других кислородсодержащих групп также подтверждают и результаты рентгеновской спектроскопии поглощения вблизи края поглощения углерода и кислорода, СК и ОК спектры РП, соответственно (Рисунок 4.3). Как видно, после процессов модификации группами в СК спектрах РП образцов **К-си** и **К-ни** графена интенсивность пика вблизи 288.2 эВ, соответствующего электронным переходам с остовных уровней атомов углерода на π^* -орбитали, локализованные на функциональных группах C=O и COOH, резко возрастает. Одновременно с этим в ОК спектрах РП наблюдается значительный рост интенсивности пиков с максимумом в районе 531.3 эВ и 532.5 эВ соответственно, которые обусловлены электронными переходами O 1s $\rightarrow\pi^*$ в COOH группах ($E_{ph}=531.3$ эВ) и C=O группах ($E_{ph}=532.5$ эВ) [156, 158]. Также, в обоих спектрах более выраженным становится особенность в районе 544.7 эВ, относящаяся к σ^* -резонансам C=O связей в карбоксильных и карбонильных группах. Вместе с этим, пики вблизи 286.1 эВ и 289.2 эВ в СК спектрах РП, а также особенность в области 535.3 эВ в спектре О К-края, связанные с π^* -резонансами C-OH(p) групп, σ^* -резонансами C-OH и C-O-C групп [159, 183], а также переходами с остовных уровней σ^* -орбитали в O-H молекулярных связях существенно уменьшаются. Это подтверждает существенное снижение содержания других кислородсодержащих соединений в **К-си** графене и **К-ни** графене.

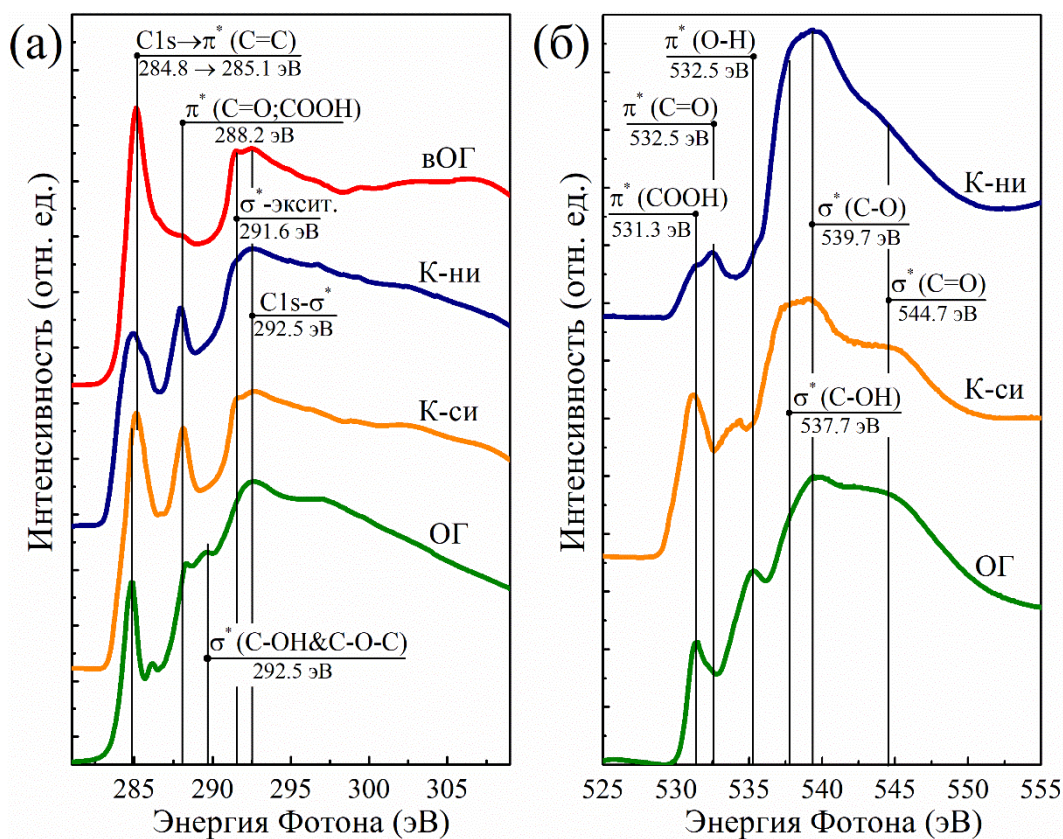


Рисунок 4.3 – а) СК спектр рентгеновского поглощения образцов ОГ, **К-си** графена, **К-ни** графена и vОГ. б) ОК спектр рентгеновского поглощения образцов ОГ, **К-си** графена и **К-ни** графена

Таким образом, совместно данные методов ИКС, РФЭС и РСП демонстрируют успешное проведение модификации графена карбоксильными и карбонильными группами, которая приводит к росту их концентрации до значений порядка 10 ат.% при практически полном удалении всех иных кислородсодержащих групп из структуры ОГ, а также отсутствию иных примесей.

4.2. Структурные особенности карбоксилированной производной графена

Важным фактом является то, что как карбоксильные, так и карбонильные группы могут располагаться только на краях графеновой решетки, включая края наноразмерных отверстий и вакансионных дефектов, что связано с стереохимией данных соединений. Следовательно, значительное увеличение относительного содержания COOH и C=O групп, наблюдаемое в

образцах **К-си** графена и **К-ни** графена, должно сопровождаться образованием новых и ростом размеров имеющихся отверстий в графеновом слое – т.е. к перфорации графена.

Чтобы проверить данное предположение, образцы **К-си** графена и **К-ни** графена были исследованы методом ПЭМ. На рисунке 4.4. представлены ПЭМ изображения пленки исходного ОГ, а также ОГ, подвергнутого процедуре карбоксиляции с различным временем экспонирования УФ излучению. ПЭМ изображение исходного ОГ (рисунок 4.4а) демонстрирует отсутствие каких-либо наблюдаемых структурных дефектов, таких как разрывы или отверстия, имеющих латеральные размеры более нескольких нанометров. На рисунке 4.4б показано ПЭМ изображение пленки ОГ после 1 мин экспозиции УФ излучению в ходе карбоксиляции графена. Структура слоя ОГ сохраняется, однако можно отметить формирование различимых наноразмерных отверстий с латеральными размерами ~ 2-5 нм. Последующее увеличение времени экспозиции до 5 минут приводит уже к образованию набора отверстий в слое графена с диаметром от 10 до 25 нм случайной формы, расположенных близко друг к другу (рисунок 4.4в). Дальнейшее увеличение времени экспозиции до 20 и 30 минут приводит к значительному увеличению латерального размера наблюдаемых отверстий и их слияния в более крупные отверстия (Рисунок 4.4г,д). Наблюдаемый процесс образования отверстий и их средние размеры были подтверждены еще 5 сериями экспериментов по исследованию структуры **К-си** графена с помощью ПЭМ. Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что **К-си** графен обладает перфорированной структурой, в которой выделяются бездефектные участки графенового слоя латеральными размерами порядка 100-300 нм, разделенные нерегулярными наноразмерными отверстиями диаметром от 20 до 100 нм.

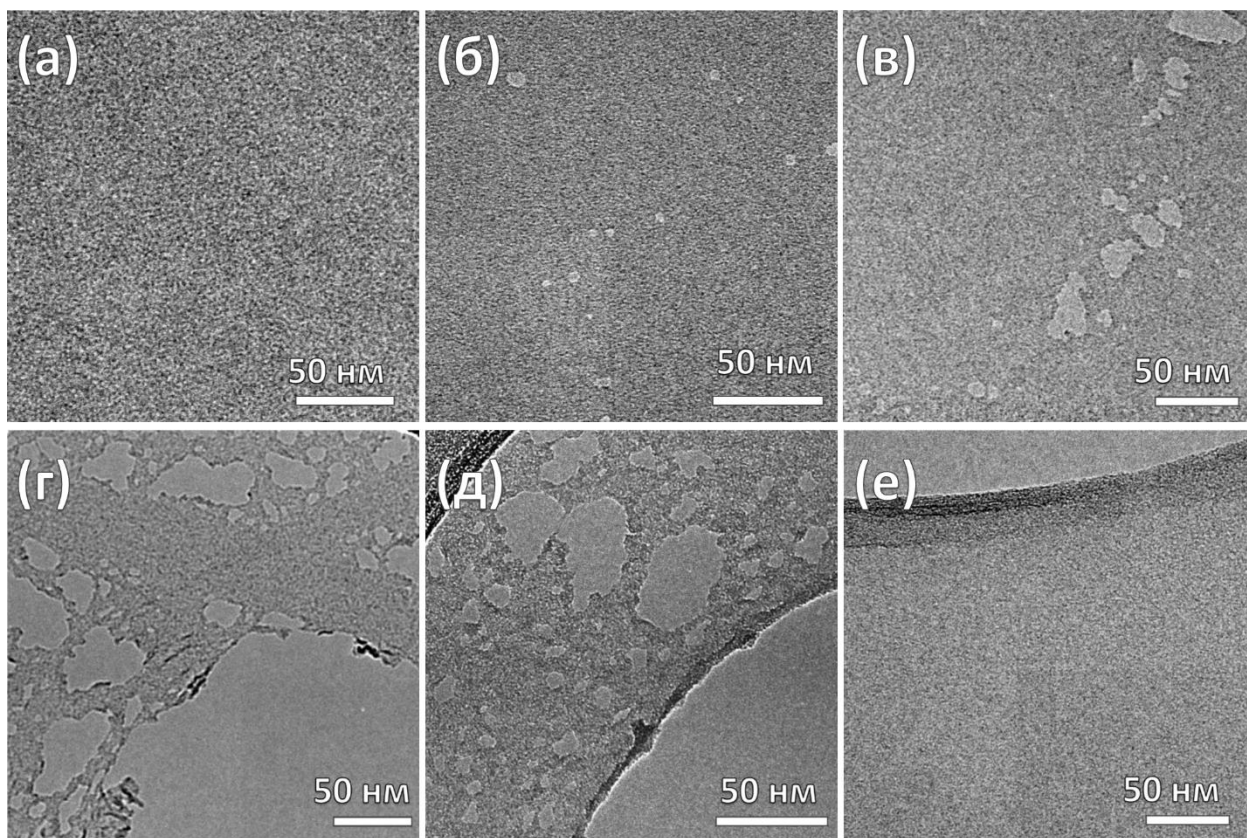


Рисунок 4.4 – а-д) ПЭМ изображения ОГ до после процедуры карбоксиляции с различными временами экспозиции. е) ПЭМ изображение слоя ВОГ после процедуры карбоксиляции в течение 20 минут

Необходимо отметить, что несмотря на перфорированную структуру **К-си** графена, структурное совершенство сохраняющихся участков графенового слоя остается высоким. На это указывает характер типичной картины электронной дифракции, полученной в представленных на ПЭМ изображениях областях (Рисунок 4.5). В случае исходного ОГ, картина электронной дифракции представлена паттерном из шести четких дифракционных максимумов, формирующих правильный шестиугольник. Малая полуширина данных максимумов, а также отсутствие дополнительных максимумов электронной дифракции указывают на монослойную структуру исследуемого слоя ОГ, а также хорошо сохранившейся кристаллической структуре графенового листа с наличием дальнего порядка минимум в несколько десятков нанометров, несмотря на окисление поверхности графена и присутствия базальных С-ОН и С-О-С групп. Подобная картина дифракции

сохраняется и случае **К-си** графена, что предполагается сохранение планарности графенового слоя и сохранение локального структурного совершенства материала с наличием дальнего порядка на протяжении нескольких десятков нанометров. В ином случае, при существенных изгибах или искажения решетки графенового слоя наблюдалось бы уширение и размытие дифракционных максимумов вследствие наложения набора дифракционных картин, частично повернутых друг относительно друга, из-за разной ориентации графеновой решетки относительно направления падения пучка [184]. Таким образом, несмотря в случае перфорации **К-си** графена образуется ряд протяженных отверстий, между которыми сохраняются достаточно обширные участки графенового слоя, не подвергнутого модификации.

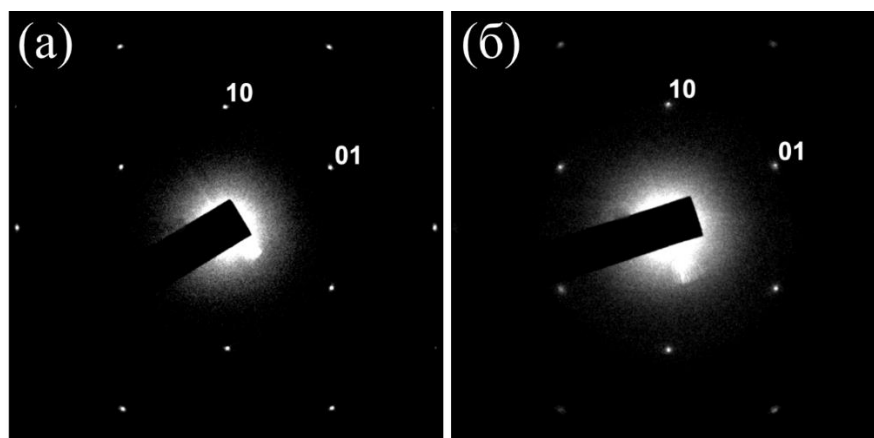


Рисунок 4.5 – Картины электронной дифракции исследуемых материалов. а) Исходный ОГ, б) **К-си** графен

Важной обнаруженной особенностью **К-си** графена является то, что наблюдаемая структурная модификация в ходе данного типа модификации является ограниченным по времени процессом. Перфорация **К-си** графена полностью прекращается после ~20 минут фотомодификации. В частности, после 30 минут (рисунок 4.4д) обработки и более (60, 120, 180 минут) никаких существенных изменений в количестве и пространственном размере отверстий не наблюдается. Таким образом, обнаруженная структурная

модификация может быть связана только с химическими реакциями между функциональными группами, которые покрывают поверхность и края пластинок ОГ.

Чтобы проверить это предположение, были проведены дальнейшие исследования. С помощью просвечивающей электронной микроскопии был проведен анализ морфологии слоя вОГ, который дополнительно был подвергнут фотомодификации в течение 20 минут в атмосфере аргона. Поскольку, как показали результаты ИКС и РФЭС в результате высокотемпературного отжига ОГ в структуре материала остается лишь небольшое количество функциональных групп, после ультрафиолетового облучения не должно наблюдаться изменение в морфологии и структуре пленки. Действительно, как показано на рисунке 4.4е, в слое вОГ после фотомодификации не наблюдается образование отверстий диаметром более 1 нм, что резко отличается от случая, когда в К-си графена после аналогичной по длительности фотомодификации наблюдаются образование массива отверстий размерами в несколько десятков нм (Рисунок 4.4г).

Функциональная зависимость процесса перфорации и, соответственно, концентрации СООН групп в **К-си** графене от количества кислородсодержащих групп в модифицируемом слое ОГ была далее продемонстрирована методами РФЭС и РСП. Были изучены четыре образца **К-си** графена, полученные из ОГ с разной концентрацией С-ОН и С-О-С групп, количество которых регулировалось предварительным отжигом ОГ при температуре 150 °С. На рисунке 4.6 показаны С 1s РФЭ-спектры образцов ОГ с различной степенью окисления до (ОГ#1–ОГ#4) и после процесса карбоксиляции (**К-си**#1-**К-си**#4), проведенной в течение 20 минут. В таблице 2 и таблице 3 представлены результаты количественного анализа представленных спектров.

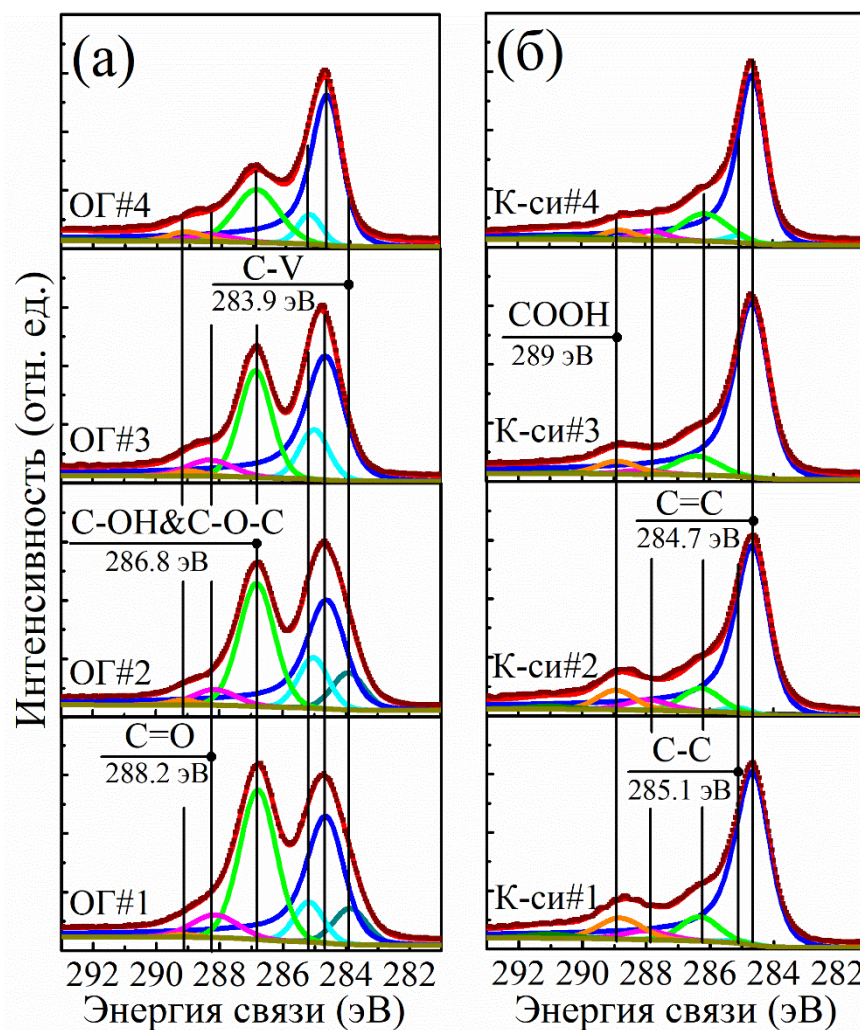


Рисунок 4.6 – РФЭ спектры основного C 1s уровня для а) серии образцов ОГ#1-ОГ#4 и б) К-си#1-К-си#4

Как видно, карбоксиляция образца ОГ#1, имеющего самую высокую концентрацию групп на базальной плоскости (около 37.6 ат.%), приводит к резкому увеличению концентрации карбоксильных групп с ~1 ат.% до 10 ат.%, как и наблюдалось ранее. Одновременно с образованием новых карбоксильных групп число базальных плоскостных групп уменьшается до примерно 5 ат.%, что соответствует достаточно высокой степени восстановления ОГ. В то же время, переходя к карбоксиляции частично восстановленных образцов ОГ, хорошо видно, что уменьшение концентрации базальных групп С-ОН и С-О-С перед карбоксиляцией приводит к снижению концентрации образующихся карбоксильных групп. Начиная с 10 ат.% в К-

си#1, концентрация карбоксильных групп уменьшается до 7.7 ат.%, 5.6 ат.% и 3 ат.%, в образцах **К-си#2**, **К-си#3** и **К-си#4** соответственно (таблица 3).

Таблица 2. Относительная концентрация функциональных групп (в ат.%), атомов углерода графеновой решетки в различных состояниях и соотношение С / О в образцах ОГ#1-ОГ#4.

	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	>C=O	COOH	C/O
Энергия связи (эВ)	283.9	284.7	285.1	286.8	288.2	289.0	
ОГ#1	7.8	39.1	10.3	37.6	4.0	1.2	2.1
ОГ#2	9.3	39.5	12.7	34.3	2.5	1.7	2.4
ОГ#3	0.8	49.7	11.6	29.5	6.5	1.9	2.6
ОГ#4	0.3	59.9	7.4	24.9	4.9	2.6	3.1

В совокупности эти результаты показывают, что степень модификации графена карбоксильными группами во время применяемой фотохимической обработки можно контролировать путем регулирования степени окисления используемого ОГ. Таким образом, пленки **К-си** графена с контролируемой степенью перфорации и концентрацией карбоксильных групп могут быть получены с помощью разработанного способа. Кроме того, все полученные образцы **К-си** графена демонстрируют практически одинаковую степень удаления базальной плоскости (Таблица 3), что соответствует почти полному восстановлению π -сопряженной системы графена.

Таблица 3. Относительная концентрация функциональных групп (в ат.%), атомов углерода графеновой решетки в различных состояниях и соотношение С / О в образцах **К-си#1-К-си#4**.

	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	>C=O	COOH	C/O
Энергия связи (эВ)	283.9	284.7	285.1	286.8	288.2	289.0	
К-си#1	0.1	75.5	0.7	9.1	4.0	9.8	4.4
К-си#2	0.2	75.3	1.4	9.3	4.6	7.7	4.8
К-си#3	0.2	81.4	3.0	9.1	2.2	5.6	5.9
К-си#4	0.1	81.0	9.0	9.5	3.9	3.1	6.1

4.3. Морфология карбонилированной производной графена

Абсолютно иная наноструктура материала наблюдается в случае **К-ни** графена, несмотря на то, что данный материал также обладает перфорированной структурой. На полученных ПЭМ изображениях в сравнении с аналогичными изображениями исходного можно наблюдать образование большого количества наноразмерных отверстий со средним размером около 5-10 нм, плотно расположенных в структуре графенового листа (рисунок 4.7). Рассчитанная плотность распределения отверстий составляет $\sim 0.05 \text{ нм}^{-2}$. Такая плотная локализация отверстий приводит к разделению слоя на локализованные домены графеновой решетки, препятствуя восстановлению протяженной π -сопряженной ароматической системы графена.

Более того, появившиеся отверстия размера, в отличие от **К-си** графена, приводят к искажению плоской структуры и гофрированию графеновых слоев, о чем свидетельствует соответствующее изменение картины электронной дифракции (рисунок 4.7г). Несмотря на то, что она все еще представлена одним набором дифракционных максимумов, что подтверждает монослойную природу пластинок **К-ни** графена, по сравнению с случаем ОГ резкие дифракционные рефлексы становятся размытыми. Это указывает на вариации наклона слоя графена **К-ни** графена в различных областях в пределах апертуры электронного пучка, что приводит к незначительным поворотам наборов дифракционных максимумов [184].

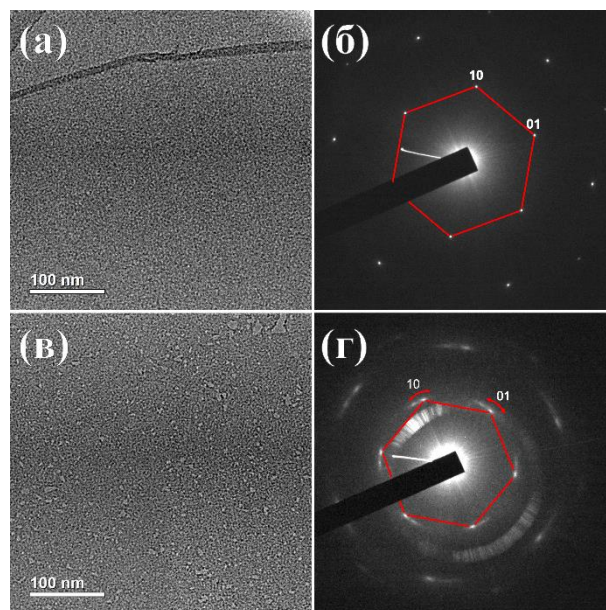


Рисунок 4.7 – ПЭМ изображения и соответствующие картины электронной дифракции а,б) исходного ОГ и в,г) **К-ни** графена

Гофрирование отдельных пластинок **К-ни** графена в результате их перфорации совместно с отсутствием функциональных групп на базальной плоскости, которые обеспечивают образование водородных связи, связывающих между собой слои ОГ [185], приводит также к образованию значительного количества складок и структурных дефектов в случае пленок **К-ни** графена. Об этом свидетельствуют результаты анализа угловой зависимости СК спектров РП **К-ни** графена (рисунок 4.8), а также сравнительного анализа СЭМ и АСМ изображений пленок исходного ОГ и **К-ни** графена (рисунок 4.9 и рисунок 4.10).

В рамках анализа угловой зависимости СК спектров РП, в случае отсутствия значительной искажений графенового слоя вследствие двумерной структуры материала наблюдается зависимость относительной интенсивности π^* и σ^* резонансов углеродной решетки (пики при 284.8-285.1 эВ и 292.6 эВ, соответственно) от угла падения рентгеновского луча [117]. В частности, наблюдается максимальная интенсивность π^* -резонанса при «скользящем» падении рентгеновского пучка (угол между направлением пучка и плоскостью исследуемого образца равен 17° в данном исследовании) и их почти полное

отсутствие в случае нормального падения (угол равен 103°). Это обусловлено тем, что при «скользящем» угле падения излучения, вектор напряженности электрического поля и пространственная ориентация π -орбиталей оказываются сонаправлены, что обеспечивает максимально эффективное возбуждение электронов на данных орбиталях и, соответственно, максимальную интенсивность пиков, обусловленных π^* -резонансами, в анализируемом спектре. Обратная ситуация наблюдается при нормальном падении излучения. В случае **К-си** графена описанная зависимость в явном виде наблюдается в измеренных СК спектрах РП (рисунок 4.8а). Однако, в случае **К-ни** графена четкая угловая зависимость относительной интенсивности резонансов π^* и σ^* отсутствует с наблюдаемым сохранением интенсивных π^* резонансов вблизи 285.1 эВ и 288.2 эВ даже при нормальном падении рентгеновского луча (рисунок 4.8б). Дальнейшая оценка значений отношения интенсивности π^* резонансов (C=C) и (C=O, COOH) к σ^* резонансу (C=C) при разных углах падения демонстрирует, что графеновая решетка несмотря на наличие значительных искажений сохраняет тенденцию к наличию ламинарной плоской структуры. В то же время практически отсутствует угловая зависимость резонанса π^* (C=O, COOH), что явно указывает на случайную ориентацию этих групп относительно плоскости образца. Это подтверждает тезис о том, что гофрирование пластинок **К-ни** графена возникает из-за искажения графеновой решетки вблизи краев отверстий, покрытых карбонильными группами, и стерическими ограничениями расположения данных групп при наблюдаемых концентрациях их содержания.

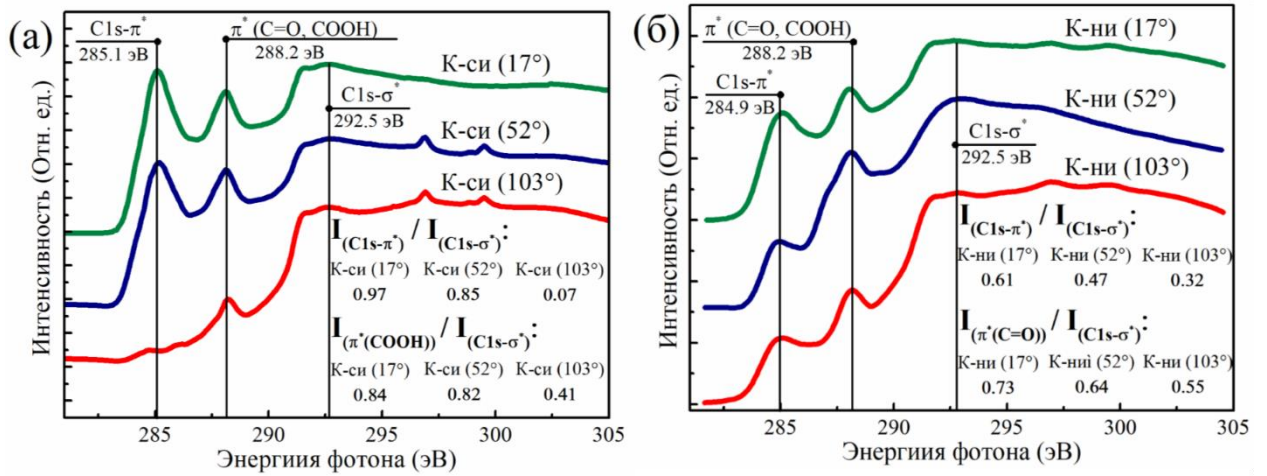


Рисунок 4.8 – Угловая зависимость РП спектров углеродного края для исследуемых образцов. а) Спектры **К-си** графена, б) Спектры **К-ни** графена

В рамках сравнительного анализа СЭМ изображений образцов ОГ и **К-ни** графена можно отметить, что в случае ОГ не наблюдается наличие протяженных складок на поверхности нанесенного слоя и пленка повторяет контур кремниевой пластины (Рисунок 4.9). Напротив, на поверхности слоя **К-ни** графена наблюдается большое количество складок, хотя обе пленки были получены с помощью аналогичной процедуры и обладают аналогичной степенью гидрофильности, формируя стабильные суспензии в водной среде.

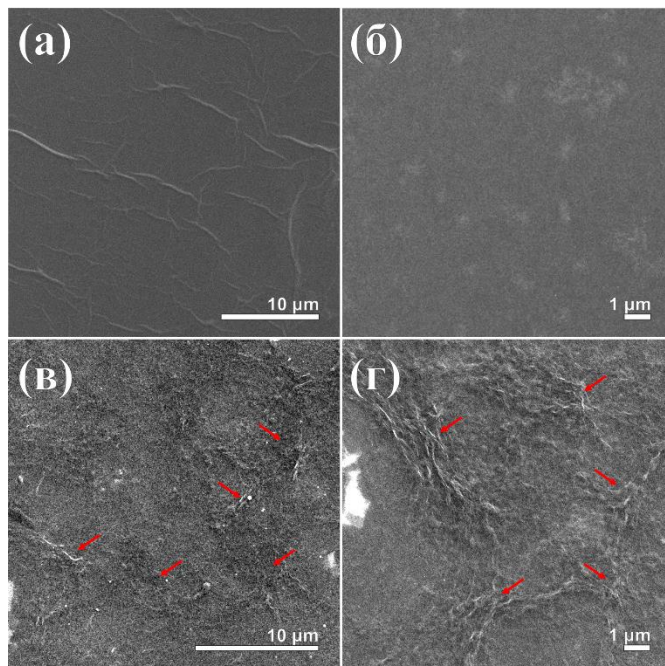


Рисунок 4.9 – СЭМ изображения пленок ОГ и **К-ни** графена на поверхности кремниевой подложки. а,б) Пленка ОГ. в,г) Пленка **К-ни** графена. Красными стрелками отмечены области локализации массивов складок на **К-ни** графене

Сходные различия в структурных особенностях **К-ни** графена и исходного ОГ также отчетливо видны на полученных изображениях АСМ (Рисунок 4.10). Важно отметить, что измеренная толщина единичной пластинки **К-ни** графена составляет ~1.2 нм, что соответствует единичному слою ОГ или его производных.

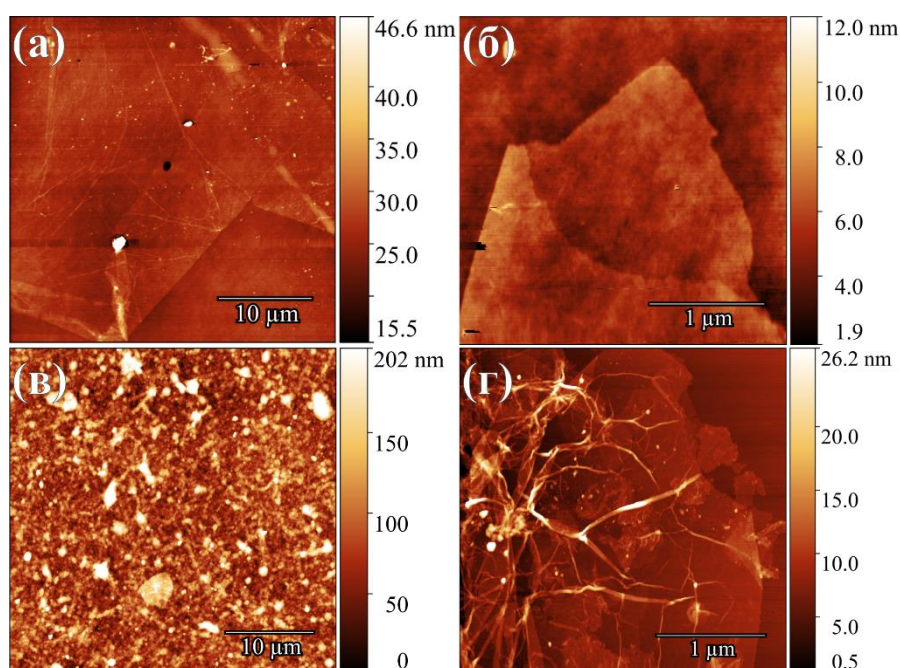


Рисунок 4.10 – а, в) АСМ изображения пленок ОГ и **К-ни** графена на поверхности кремниевой подложки. б, г) АСМ изображения единичных пластинок ОГ и **К-ни** графена

4.4. Выводы к Главе 4

Впервые продемонстрирован успешный синтеза карбоксилированной и карбонилированной форм графена из ОГ, содержащих 9 и более ат.% карбоксильных и карбонильных групп, соответственно, при практически полном отсутствии иных кислородсодержащих групп. Более того, установлено, что разработанный фотохимический метод синтеза **К-си** графена

также позволяет регулировать концентрацию карбоксильных групп в материале в пределах от 3 ат.% до 9 ат.% путем предварительного низкотемпературного восстановления ОГ. Исследования **К-си** графена и **К-ни** графена методами РФЭС и РСП также позволили решить и другую прикладную задачу – уточнить положение спектральных особенностей, соответствующих карбоксильным и карбонильным группам в РФЭ спектрах и спектрах рентгеновского поглощения. Пики, соответствующие данным органическим группам, в спектрах ОГ перекрываются с доминирующим пиком базальных групп (С-ОН&С-О-С) и практически не выражены на спектре вследствие низкой концентрации карбоксильных и карбонильных групп. Это часто приводит к некорректной и невоспроизводимой деконволюции спектров ОГ и производных графена, часто наблюдаемой в литературе, приводящей к ошибочной оценки соотношений С/О, а также относительного содержания различных кислородсодержащих групп. Полученные данные РФЭС для производных графенов, где карбоксильные и карбонильные группы, а соответственно и их спектральные особенности, являются доминирующими среди пиков кислородсодержащих групп позволяют стандартизировать и уточнить процедуру деконволюции РФЭ спектров.

Проведенные исследования микро- и наноструктуры отдельных пластинок и пленок **К-си** графена и **К-ни** графена позволили открыть новые детали структурной модификации слоя графена в ходе его функционализации различными органическими группами. Основной особенностью, обнаруженной в проведенных исследованиях, является перфорация слоя графена при карбоксилации и карбонилировании. С точки зрения стереохимической структуры такие структурные преобразования ожидаемы: как карбоксильные, так и карбонильные группы могут располагаться только на краях графеновой плоскости и существенный (более чем 3х кратный) рост их количества должен неизбежно сопровождаться появлением отверстий,

обеспечивающих увеличение протяженности краев графеновой решетки. Однако, интересным результатом оказалось существенное отличие в геометрии отверстий в **К-си** графене и **К-ни** графене. В первом случае наблюдается образование больших отверстий, размерами до сотен нм, разделенных аналогичными по размерам участками графенового листа. С другой стороны, в **К-ни** графене в результате карбонилирования образовывается сеть небольших отверстий, размерами 3-7 нм, однако плотно расположенных на графеновом листе. Наблюдаемые различия в структуре и плотности расположения отверстий приводят к изменению морфологии графенового слоя. В случае **К-си** графена графеновая решетка не испытывает искажений и остается планарной, тогда как большое количество отверстий в **К-ни** графене приводит к искажению графенового листа и появлению большого количества изгибов. Это проявляется как на наноуровне, так и на уровне микроструктуры, выражаясь в активном образовании складок на поверхности пленок **К-ни** графена в отличие от пленок **К-си** графена или ОГ.

Полученные результаты носят как прикладной характер, позволяя расширить применение производных графеновых материалов с заданной функционализацией в области сенсорики, электрохимических систем запасания энергии и оптоэлектроники, так и представляют фундаментальный интерес, позволяя продвинуться в понимании влияния той или иной модифицирующей органической группы на структуру графенового слоя. Основные результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [2-6]

Глава 5. Электрофизические свойства, электронная структура и оптические свойства ОГ и его производных

5.1. Электронная структура и электрофизические свойства производных графена

Очевидно, что совместно перфорация графенового слоя и внедрение большого количества карбоксильных и карбонильных групп в **К-си** графене и

К-ни графене должны приводить к существенному изменению электронной структуры, электрофизических и оптических свойств графенового слоя.

На существенные различия в электронной структуре ВОГ, **К-си** графена и **К-ни** графена указывают результаты анализа СК спектров РП данных материалов (рисунок 5.1). В случае **К-си** графена, как и для ВОГ резонанс при 285.1 эВ, соответствующий $C1s-\pi^*$ переходам в атомах углеродах, составляющих графеновую решетку слоя, характеризуется высокой интенсивностью, превышающей интенсивность $C1s-\sigma^*$ резонанса, и малой полушириной. Кроме того, в спектре также можно выделить присутствие узкого σ^* -экситонного резонанса при 291.65 эВ. Обе данные особенности спектра в совокупности служат характерным признаком максимального восстановления протяженной системы π -сопряженной системы графенового листа.

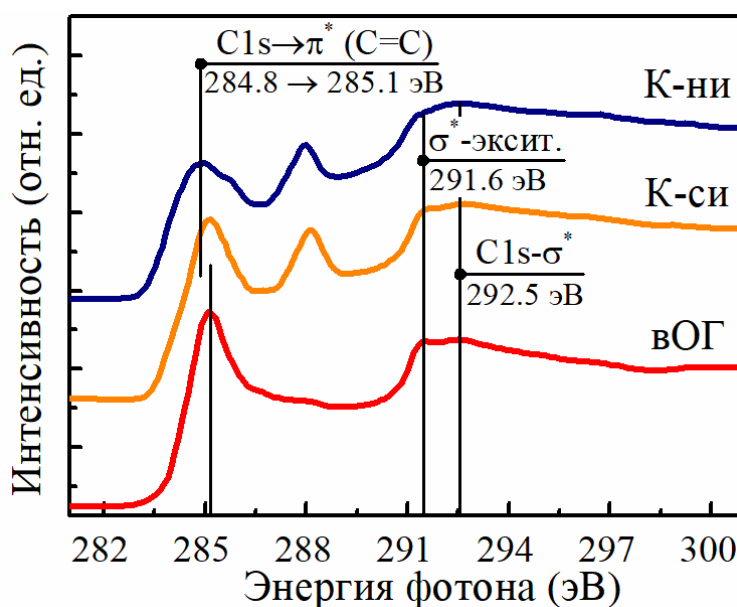


Рисунок 5.1 – СК спектры РП образцов ВОГ, **К-си** графена и **К-ни** графена, демонстрирующие различия в электронной структуре исследуемых материалов.

Напротив, в случае **К-ни** графена σ^* -экситонный пик в СК спектрах РП образца отсутствует, а $C1s-\pi^*$ резонанс оказывается низкоинтенсивным и уширенным. Таковую конфигурацию данного пика обычно связывают с суперпозицией массива резонансов, соответствующих электронным

переходам в локализованных sp^2 -доменах разного нанометрового и субнанометрового размера. Вследствие разных латеральных размеров и, как результат, зонной структуры доменов положение резонансных $C1s-\pi^*$ переходов в атомах углерода, составляющих данные домены, оказывается несколько смещено относительно друг друга, что и приводит к наблюдаемому уширению пика. Эти данные также указывают на выдвинутое предположение, что в случае **К-ни** графена отсутствует полноценное восстановление π -сопряженной системы графенового слоя и, как следствие, электронной структуры материала. Наоборот, она продолжает оставаться представленной локализованными sp^2 -доменами размерами в несколько нанометров, что значительно меньше протяженных участков идеальной графеновой решетки в случае ВОГ или графеновых слоев, получаемых иными методами (осаждения из газовой фазы, механическим расщеплением и т.д.).

Различие в электронной структуре **К-си** графена, **К-ни** графена и ВОГ выражается также и в отличии характеристик электропроводности данных материалов. Результаты проведенных измерений удельного сопротивления ВОГ, **К-си** графена и **К-ни** графена представлены в Таблице 4, из которых видно, что сопротивления ВОГ и **К-си** графена сопоставимы по своему значению, составляя $0.8 \times 10^4 \text{ } \Omega/\text{кв}$ и $1.6 \times 10^4 \text{ } \Omega/\text{кв}$. Таким образом, перфорированная структура **К-си** графена с большим латеральным размером образующихся отверстий не оказывает существенного влияния на электропроводность пленки. Это объясняется тем, что, как было сказано ранее, в случае такой перфорации графенового слоя остаются протяженные участки с малым количеством дефектов, размеры которых более 100 нм. При этом структура края в данном случае не периодическая, а нерегулярная и хаотичная. Как результат, в **К-си** графене сохраняются каналы протекания заряда с структурой, близкой к структуре классического слоя восстановленного оксида графена, и электропроводность материалов сопоставима. Хотя увеличенная протяженность краев в **К-си** графена и приводит к снижению электропроводности материала и росту удельного сопротивления.

Рассчитанное значение проводимости данных материалов, с учетом толщины исследуемых пленок, составило 200 См/м и 140 См/м.

Таблица 4. Значения удельного сопротивления и проводимости исследуемых образцов вОГ, К-си графена и К-ни графена

Материал	Поверхностное сопротивление, кΩ/кв	Удельная проводимость, См/м
вОГ	8	127
К-си графен	16	103
К-ни графен	$3.2 \cdot 10^4$	0.08

В случае **К-ни** графена наблюдается иная картина. Как можно видеть из представленных данных, сопротивление графена, модифицированного карбонильными группами, составляет порядка $3.2-4 \cdot 10^7$ Ω/кв. Это более чем на три порядка выше значений сопротивления **К-си** графена и образца вОГ. Соответствующее значение проводимости составляет 0.07-0.12 См/м. Полученные результаты подтверждают низкую степень восстановления электронной структуры графенового листа при модификации графена карбонильными группами, что обусловлено большим количеством формируемых отверстий, которые с высокой плотностью распределены по поверхности всего слоя графена [94]. Это приводит к снижению длины локализации электронов в материале и, как результат, низкой электропроводности **К-ни** графена по сравнению с **К-си** графеном и вОГ [180].

Совместно с изучением электропроводности **К-си** графена и **К-ни** графена, также были проанализированы значения работы выхода данных материалов и сопоставлены с значениями исходного ОГ и вОГ. На рисунке 5.2 представлены РФЭ спектры низкоэнергетического края вторичных электронов, позволяющие установить значение работы выхода исследуемых материалов. Расчет величины работы выхода материала осуществлялся согласно алгоритму, приведенному в разделе 2.4.3. Как можно видеть,

рассчитанные значения работы выхода для слоев ОГ и ВОГ составляют около 6 и 4.3 эВ, что хорошо согласуется с известными данными по исследованию работы выхода оксида графена и чистого графена [52, 186]. В то же время, величина работы выхода для К-ни графена оказалась равна ~ 4.5 эВ, что лишь немного больше, чем у ВОГ, тогда как в случае карбоксилированного графена измеренное значение работы выхода составило ~ 5.4 эВ.

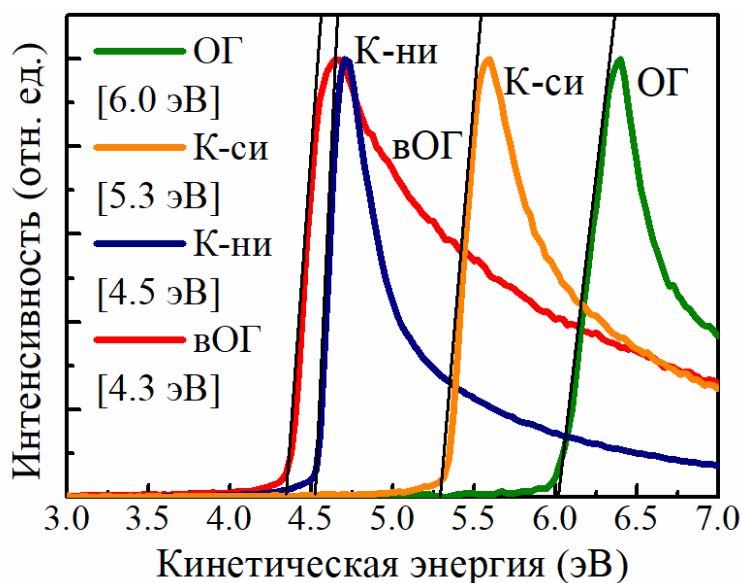


Рисунок 5.2 – РФЭ спектры низкоэнергетического края вторичных электронов пленок ОГ, К-си графена, К-ни графена и ВОГ

Полученное значение работы выхода К-ни графена является неожиданным результатом, так как карбонильные группы, аналогичные карбоксильным группам, будучи электроноакцепторными группами теоретически должны приводить к росту значения работы выхода графена [42, 186]. Прогнозируемые значения работы выхода для слоев графена, модифицированных разной концентрацией карбонильных групп, варьируются от 4,8 до 6 эВ [42]. Однако полученные экспериментальные результаты показывают, что величина работы выхода карбонилированного графена, содержащего до 10 ат.% С=О групп, практически такая же, как у ВОГ.

Одним из объяснений наблюдаемого эффекта, является эффект на значение работы выхода материала адсорбции воды и присутствие следовых

количеств ионов натрия, оставшихся после процесса синтеза. Ранее Moser с соавторами продемонстрировали, что работа выхода графена может быть изменена за счет присутствия адсорбированных молекул воды, образующих локальные диполи [187]. По сравнению с вОГ и чистым графеном, карбонилированный графен имеет существенно более гидрофильную природу и легко смачивается водой. Гидрофильность материала обусловлена малой протяженностью областей чистого графена, как было установлено ранее в разделах 4.1 и 4.3, и высокой концентрации карбонильных групп, которые из-за своей полярности легко образуют водородные связи с водой [188]. О гидрофильности материала свидетельствует, в частности, образование стабильных водных суспензий К-ни графена без дополнительной обработки ультразвуком (рисунок 5.3). Таким образом, даже после образования многослойных пленок К-ни графена сохраняется определенное содержание межслойной воды, адсорбированной вблизи карбонильных групп, как и в случае ОГ [189]. В то же время адсорбированные молекулы воды, взаимодействуя с карбонильными группами, будут вызывать изменения в распределении заряда по карбонильным группам и соседним областям графенового слоя. В частности, электроотрицательность кислорода в группах $C=O$ будет снижаться из-за взаимодействия с молекулами воды, уменьшая эффект акцептирования электронов. В конечном итоге наличие адсорбированной воды вызовет существенному снижению влияния карбонильных групп на значение работы выхода материала, как результат приводя лишь к небольшому сдвигу, продемонстрированному в эксперименте.

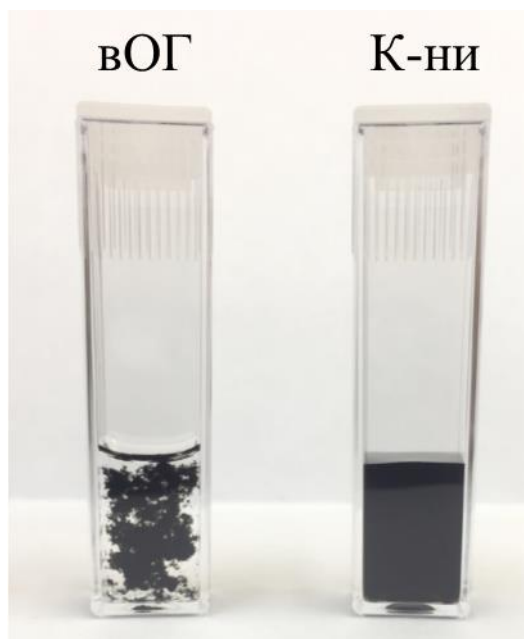


Рисунок 5.3 – Фотография водной суспензии ВОГ (левая кювета) и **К-ни** графена (правая кювета). В отличие от пластинок ВОГ, агрегирующих в воде за счет π - π^* взаимодействия, **К-ни** графен образует стабильные водные суспензии из-за наличия большого количества карбонильных групп

5.2. Структура валентной зоны производных графена

Совместно с анализом влияния перфорации и карбоксиляции/карбонилирования графенового слоя на электронные электрофизические свойства графена, также был изучен эффект модификации графенового слоя на электронную структуру материала, в частности – плотность электронных состояний в валентной зоне.

На рисунке 5.4а представлены РФЭ спектры валентной зоны (ВЗ) оксида графена, **К-си** графена, **К-ни** графена и ВОГ. На рисунке 5.4б представлены те же спектры, но после их двойного дифференцирования. Процедура двойного дифференцирования спектров позволяет более точно и надежно выявлять спектральные особенности, присутствующие в исследуемых спектрах в виде уширенных и перекрывающихся пиков [190]. Выявленные с помощью двойного дифференцирования спектральные особенности в спектрах

валентной зоны всех четырёх образцов были обозначены заглавными буквами латинского алфавита (А, В, С, ... и т.д.).

Несмотря на очевидное различие в тонкой структуре, во всех приведенных спектрах ВЗ можно выделить три условные области: широкий максимум в диапазоне энергий связи от 3 эВ до 12.5 эВ, менее интенсивную промежуточную область в диапазоне энергий связи от 12.5 до 22.5 эВ и локальный асимметричный максимум в области 22-27 эВ. Спектральные особенности в последней области хорошо известны из исследований ВЗ ОГ, окисленных форм графита и других углеродных наноматериалов. Согласно данным исследованиям, асимметричный максимум в данной области энергий соответствует 2s атомным орбиталям (АО) кислорода, содержащегося в кислородсодержащих группах [136]. Данная спектральная особенность считается одним из самых надежных «fingerprint» присутствия кислородсодержащих групп в образце. Таким образом, наличие локальных особенностей G, G', G'' в области энергий 22-27 эВ несомненно обусловлено присутствием молекулярных орбиталей (МО), в состав которых входит 2s АО кислорода. Более детальный анализ данных особенностей будет приведен далее в данном разделе.

Что касается особенностей Z (энергия связи ~24.4 эВ) и H (энергия связи ~31.0 эВ), то первая из них соответствует основной C 1s линии углерода, возбуждаемой дополнительной малоинтенсивной монохроматической компонентой синхротронного излучения, имеющей энергию E=390 эВ, и соответствующей третьему дифракционному порядку дифракционной решётки. Вторая особенность соответствует основной 2p линии натрия (Na 2p), возникающей вследствие присутствия остаточных атомов или ионов натрия замещающих протон H⁺ в карбоксильных группах, или электростатически связанных с карбонильной группой в образцах **К-си** графена и **К-ни** графена, соответственно.

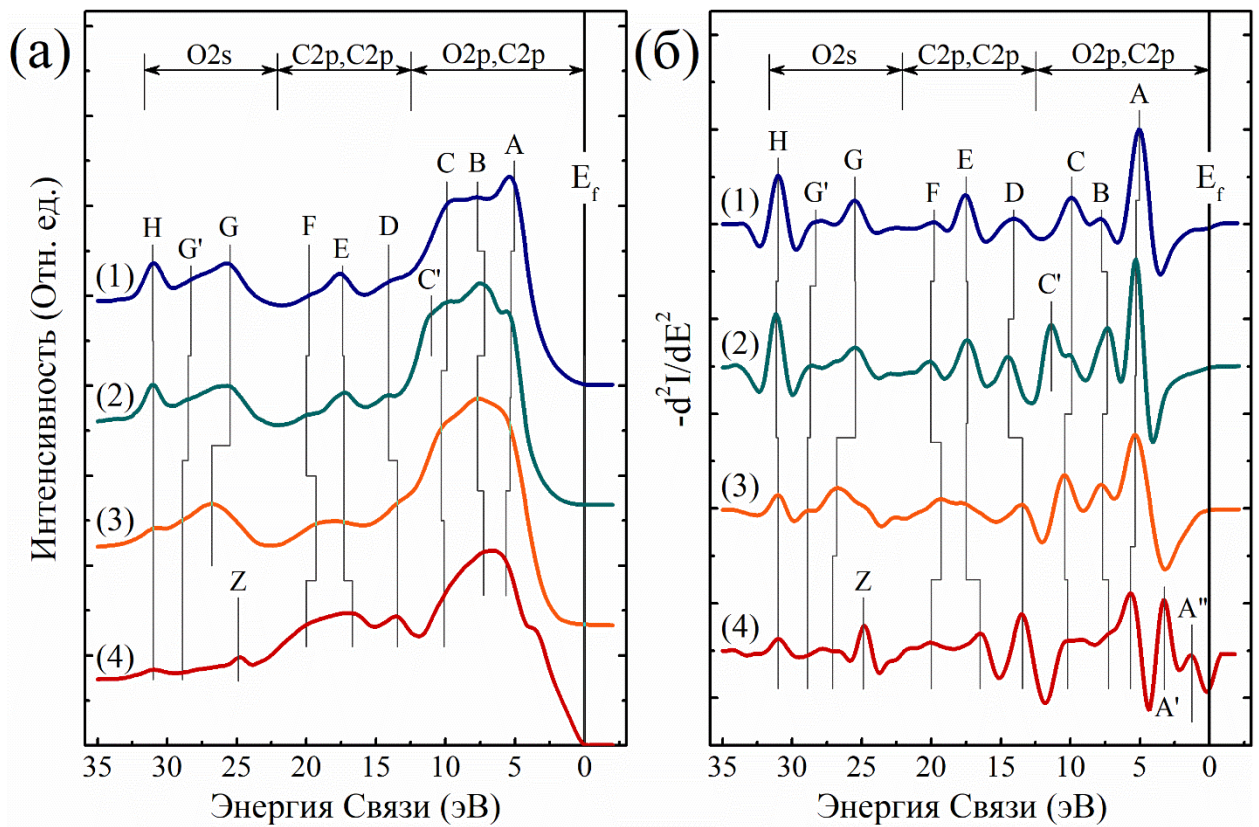


Рисунок 5.4 – а) исходные и б) дважды дифференцированные РФЭ спектры валентной зоны образцов **К-ни** графена (спектр 1), **К-си** графена (спектр 2), а также исходного ОГ (спектр 3) и ВОГ (спектр 4)

Следующие три спектральные особенности: D с энергией связи в диапазоне от 13.3 эВ до 14.2 эВ, E с энергией связи в диапазоне от 16.5 эВ до 17.5 эВ и F с энергией связи в диапазоне от 19.1 эВ до 20.1 эВ, расположены в промежуточной области, оказываются наиболее интенсивными в спектре ВЗ ВОГ. Исходя из этого, предполагается что они связаны с спектральными особенностями графена, возникающими из-за следующих четырех высокосимметричных точек зоны Бриллюэна: $Q_{1u}^+(\sigma)/P_3^+(\sigma)$ (D), $Q_{1g}^+(\pi)$ (E) и $\Gamma_{1g}^+(\sigma)$ (F), соответствуя σ_2 и σ_3 уровням [191].

Наибольший интерес представляет сравнение РФЭ спектров ВЗ ОГ, К-си графена и К-ни графена, а также их вторых производных в области энергий связи от 5 эВ до 12.5 эВ. В случае производных графена наблюдается существенное изменение плотности электронных состояний в данной области спектра ВЗ. В частности, выделяется присутствие трех спектральных

особенностей А, В и С, расположенных при энергиях связи ~ 5.3 эВ, ~ 7.7 эВ и ~ 10.6 эВ, соответственно. В случае **К-ни** графена особенность С оказывается смещенной до ~ 9.9 эВ. Отсутствие данных спектральных особенностей как в случае ОГ, так и вОГ позволяет предположить, что они обусловлены влиянием модифицирующих карбонильных и карбоксильных групп на электронную структуру графенового слоя.

Чтобы экспериментально проверить данное предположение, РФЭ спектры ВЗ **К-си** графена и **К-ни** графена были измерены после термического восстановления этих образцов в условиях высокого вакуума при температуре $T=350$ °С в течении 30 минут (рисунок 5.5). Сравнение формы и структуры исходных РФЭ спектров ВЗ, измеренных до и после отжига этих образцов, показывает, что вызванное нагревом удаление карбоксильных и карбонильных групп приводит к значительным изменениям структуры спектров ВЗ **К-си** графена и **К-ни** графена. В частности, наблюдается сглаживание спектра в области энергий от 5 эВ до 12.5 эВ, а также изменение энергий связи присутствующих в них особенностей А, В, С и др. Таким образом, экспериментальные исследования РФЭ спектров ВЗ графена подтверждают, что происхождение спектральных особенностей в области от 5 до 12.5 эВ неразрывно связано с присутствием кислородосодержащих карбоксильных и карбонильных краевых групп.

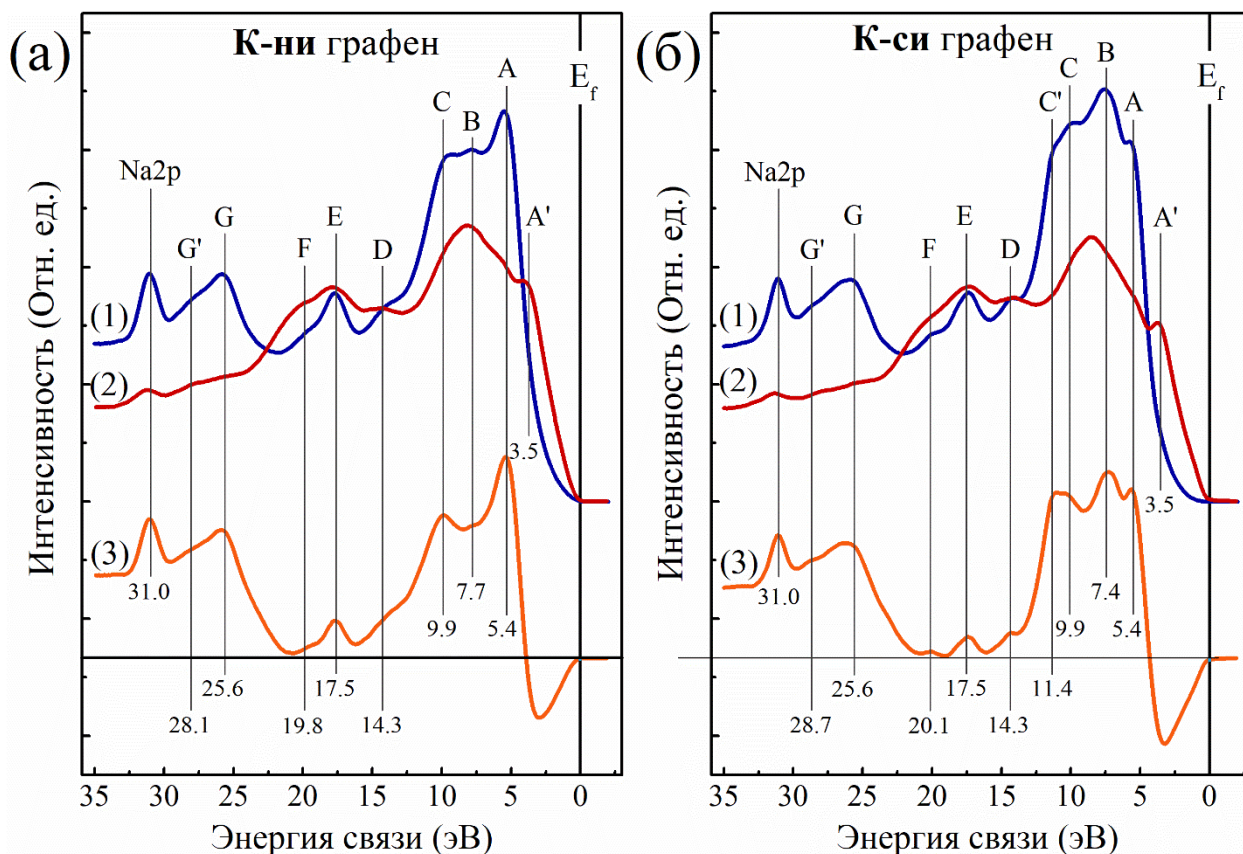


Рисунок 5.5. РФЭ спектры ВЗ **К-ни** графена (слева) и **К-си** графена (справа) до (1) и после (2) отжига в высоком вакууме при температуре $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также их разность (3)

Для дальнейшего установления природы спектральных особенностей, выделенных в полученных РФЭ спектрах ВЗ **К-си** графена (слева) и **К-ни** графена, в частности G' , G'' , A , B , и C , был проведен анализ литературных данных, содержащих теоретические и экспериментальные данные об электронной структуре ряда химических групп и молекул, близких по своей стереохимической конфигурации с карбонильными и карбоксильными группами на краях графенового листа. В качестве модельного соединения для карбонильной группы была выбрана молекула формальдегида, структурная формула которой имеет следующий хорошо известный вид: $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ [192]. В **К-ни** графене группа $\text{C}=\text{O}$ соединяется с графеновой решёткой с помощью двух sp^2 -гибридизованных электронов, образующих две $\sigma(\text{C}-\text{C})$ связи с ближайшими узлами решётки. В молекуле формальдегида указанные два

электрона образуют аналогичные $\sigma(\text{C-H})$ связи, только с атомами водорода, а не углерода. В соответствии с теорией молекулярных орбиталей (МО) локальные $\sigma(\text{C-H})$ связи принимают форму делокализованных связывающей (С) и разрыхляющей (Р) МО, обозначаемых символами $\sigma_{\text{H}_2\text{C}}(\text{C})$ и $\sigma'_{\text{H}_2\text{C}}(\text{P})$, соответственно [192, 193]. Общее число электронов, участвующих в формировании валентных МО, как в случае молекул формальдегида ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), так и краевых карбонильных ($>\text{C}=\text{O}$) групп, совпадает и равняется $12 (2e^-(\text{H}) + 4e^-(\text{C}) + 6e^-(\text{O}) = 12e^-)$. В случае формальдегида указанные 12 электронов образуют 6 занятых локализованных МО, каждая из которых отражается появлением соответствующей спектральной особенности (линии) в ФЭ спектрах ВЗ. Важно отметить, что спектральные особенности, присутствующие в РФЭ спектрах ВЗ, полученных для газовой фазы формальдегида, достаточно хорошо воспроизводятся и в спектрах, соответствующих нескольким монослоям этих молекул, адсорбированным на медную подложку (грань $\text{Cu}(110)$) [193].

Основываясь на выдвинутом выше предположении, был проведен сравнительный анализ экспериментально полученные РФЭ спектры ВЗ **К-ни** графена с литературными данными по спектрам ВЗ молекул формальдегида (рисунок 5.6) [192, 193]. Результаты проведенного сравнительного анализа представлены в таблице 5. Было установлено, что действительно, спектр энергетических состояний формальдегида хорошо коррелирует с набором спектральных особенностей в РФЭ спектры ВЗ **К-ни** графена, относимых к вкладу карбонильной группы. Необходимо отметить, что наблюдаемое соответствие требует сдвиг энергий связи всех уровней молекулы формальдегида, что обусловлено использованием разных шкал энергии при измерении ФЭ спектрах газообразных и твердых материалов. Такой прием является широко применяемым при сравнении такого рода данных [193, 194].

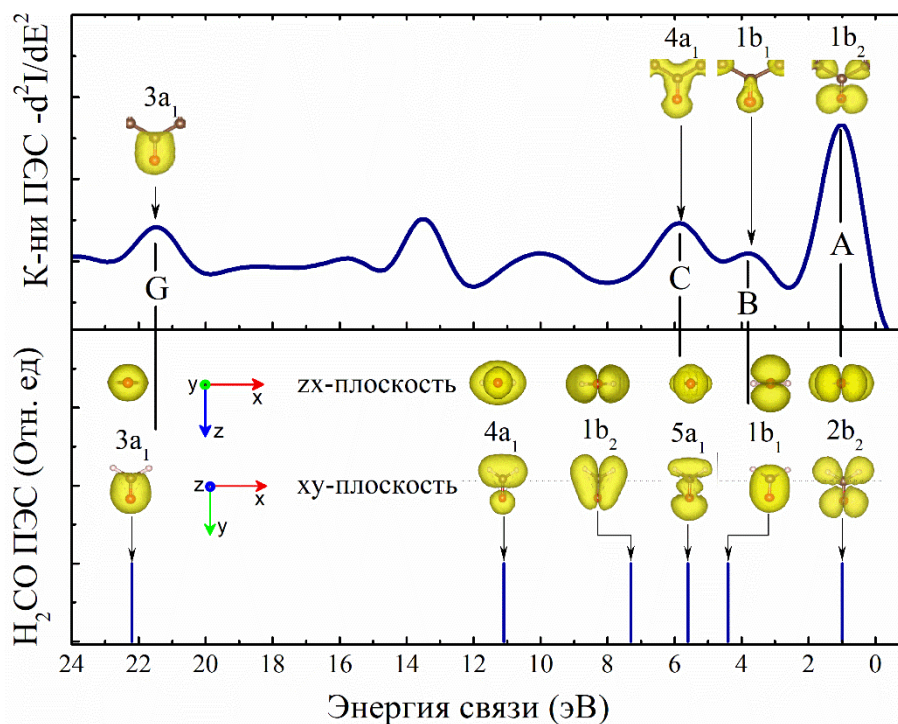


Рисунок 5.6 – Сравнение дважды дифференцированного РФЭ спектра ВЗ **К-ни** графена (сверху) с спектром электронных состояний в молекуле формальдегида. Вставки – изображения пространственного распределения электронной плотности в случае карбонильной группы или молекулы формальдегида

Анализ приведённых в таблице 5 данных позволяет утверждать, что особенность А (~5.1 эВ) в спектре ВЗ **К-ни** графена соответствует несвязывающей МО занятой неподелённой парой (НП) О 2р электронов, в основном локализованной на соответствующей атомной орбитали кислорода. Особенность В (~7.7 эВ) соответствует молекулярной π -орбитали (орбиталь π''_{CO}), связывающей атомы углерода и кислорода и входящей в состав двойной С=О связи. Ещё одной МО, относящейся к этой связи и отвечающей за появление в спектре особенности С (10.3 эВ), является связывающая σ'_{CO} орбиталь. Важно отметить, что в отличие от первой (2b₂) и третьей (5a₁) МО формальдегида, чьи энергии связи (ЭС) хорошо совпадают с энергиями аналогичных особенностей карбонильной группы, ЭС второй МО формальдегида (1b₁) отличается на 1 эВ от ЭС особенности В карбонила. Это является следствием того, что вместо С-Н связей в состав электронной

системы карбонильной группы входят С-С связи, что должно увеличивать эффективный отрицательный заряд атома углерода. Нижняя МО формальдегида имеет ЭС равную 28.4 эВ, которая практически совпадает с ЭС особенности G'' в спектре ВЗ **К-ни** графена. Это указывает на то, что обе особенности имеют одинаковую природу и отражают присутствие в электронной структуре обоих материалов неподелённых пар (НП) 2s электронов кислорода. Спектральная особенность G' (~25.3 эВ), также присутствующая в ВЗ спектрах образца **К-ни** графена можно отнести к проявлениям особенностей электронной структуры карбоксильной и гидроксильной групп, которые в остаточном количестве присутствуют в составе **К-ни** графена.

Таблица 5 – Интерпретация особенностей спектра валентной зоны образца **К-ни** графена

Формальдегид (H ₂ CO) (газовая фаза)			К-ни графен		
Полоса спектра ВЗ	Энергия связи [эВ]	Природа МО	Полоса спектра ВЗ	Энергия связи [эВ]	Природа МО
2b ₂	5.1	n'_{O2p}	A	5.1	O2p (НП)
1b ₁	8.7	π''_{CO}	B	7.7	π''_{CO}
5a ₁	10.2	$\sigma'_{CO}, (n'_{O2p})$	C	10.3	σ'_{CO}
1b ₂	11.2	π'_{H_2CO}	D	13.5	σ'_{CC}
4a ₁	15.6	σ_{CH_2}	E	17.4	σ_{CC}
-	-	-	F	19.4	$\Gamma_g(\sigma)$
3a ₁	28.4	$n_{O2s}, (\sigma_{CO})$	G	26.7	n_{O2s} (НП)
			G''	28.3	
			H	31.0	Na2p

Аналогичным образом был проведен анализ и интерпретация спектральных особенностей РФЭ спектра ВЗ **К-си** графена. В качестве модельной системы для описания карбоксильной группы была выбрана молекула муравьиной кислоты (O=C(H)-OH). Единственным отличием между

данными молекулярными соединениями является замена σ -связи центрального атома углерода с ещё одним внешним атомом углерода (карбоксильная группа) на σ -связь с атомом водорода (муравьиная кислота). При этом и в первом, и во втором случаях система σ -связей соединяющих соседние атомы располагается в одной плоскости. Сравнение экспериментально полученные РФЭ спектры ВЗ **К-си** графена с литературными данными по спектрам ВЗ молекул муравьиной кислоты [193, 194] представлено на рисунке 5.7

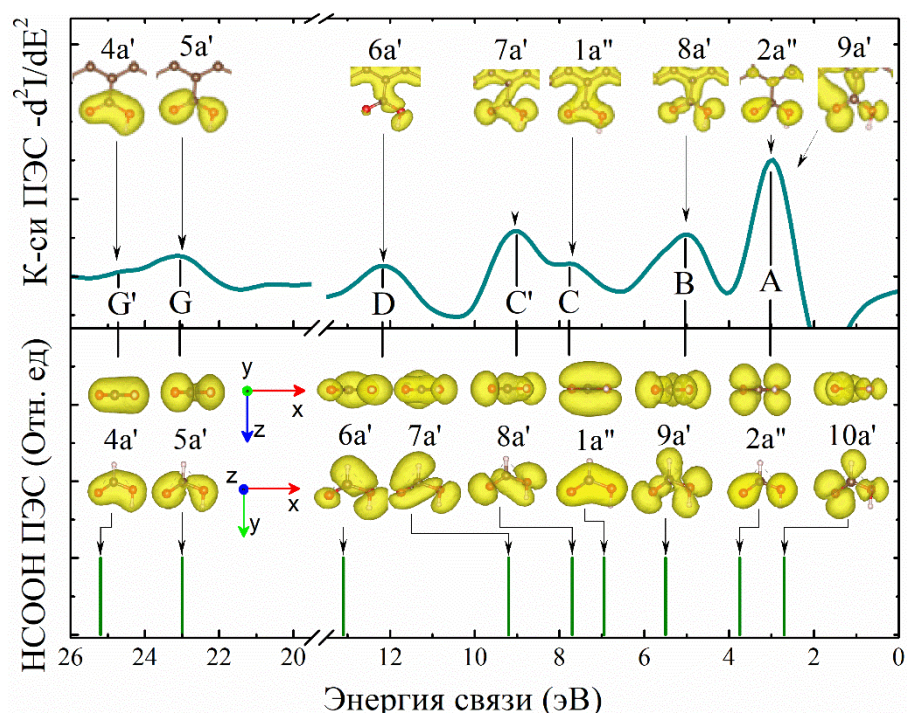


Рисунок 5.7 – Сравнение дважды дифференцированного РФЭ спектра ВЗ **К-си** графена (сверху) с спектром электронных состояний в молекуле муравьиной кислоты. Вставки – изображения пространственного распределения электронной плотности в случае карбоксильной группы или молекулы муравьиной кислоты

Поскольку число электронов, принимающих участие в формировании МО муравьиной кислоты также как карбоксильной группы равняется 18 ($2e^-$ (H)+ $4e^-$ (C)+ $12e^-$ (O) = $18e^-$), число соответствующих МО будет равно 9. Т.е. электронная конфигурация молекулы муравьиной кислоты (НСООН) будет содержать на 3 МО больше, чем электронная конфигурация молекулы

формальдегида ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$). Вместе с тем ВЗ спектры **К-ни** графена и **К-си** графена содержат практически одинаковое число спектральных особенностей. Это может быть объяснено в рамках сравнения ВЗ спектров муравьиной кислоты, измеренных для газообразного и конденсированного состояний этих молекул с использованием линии He II (40.8 эВ) [193, 194]. При сравнении данных спектров видно, что шесть первых (наивысших по ЭС) весьма узких спектральных особенностей в ВЗ спектрах, полученных для газообразной фазы молекул (HCOOH), при переводе этих молекул в конденсированное состояние превращаются в три широких пика. Согласно утверждению авторов этих работ, такое превращение является следствием объединения пар МО, имеющих близкие ЭС. Это объясняет наблюдаемое несоответствие спектральных особенностей в случае **К-си** графена и спектров ВЗ для молекул муравьиной кислоты в газовой среде.

Принимая во внимания все данные факторы, по аналогии со случаем **К-ни** графена была составлена таблица (таблица 6) соответствия между спектральными особенностями в спектре ВЗ **К-си** графена и электронными состояниями муравьиной кислоты

Таблица 6. Интерпретация особенностей спектра валентной зоны образца К-си графена

Муравьиная к-та (O=C(H)-OH) (газовая фаза)			К-си графен [настоящая работа]		
Полоса спектра ВЗ	Энергия связи* [эВ]	Природа МО	Полоса спектра ВЗ	Энергия связи [эВ]	Природа МО
10a'	5.2	n'_{O2p}	А	5.2	n'_{O2p} (НП)
2a''	6.2	$\pi'_{CO}(A) + n_{OH}$			и $\pi''_{CO}(A)$
9a'	8.5	$\sigma_{CO}(A) + n_{OH}$	В	7.9	$\sigma'_{CO}(A)$
1a''	9.5	$\pi_{CO}(B) + n_{OH}$			и $\pi''_{CO}(B)$
8a'	10.8	$\sigma_{OCO}(B) + \sigma_{OH}$	С	10.6	$\sigma_{CO} + \sigma_{OH}$
7a'	11.3	$\sigma_{CO} + \sigma_{OH} + \sigma_{CH}$			
6a'	15.5	$\sigma_{CH} + \sigma_{OH}$	Д	14.3	$\sigma'_{CC} + \sigma_{OH}$
			Е	17.5	σ'_{CC}
			F	19.4	σ_{CC}
5a'	24.5	n'_{O2s}	G'	25.3	n'_{O2s} (НП)
4a'	26.7	n_{O2s}	G''	28.7	n_{O2s} (НП)
			X''	31.0	Na2p

Сравнение данных, приведённых в таблицах 5 и 6, показывает, что несмотря на близкие значения энергий связи спектральных особенностей А, В, и С в РФЭ спектрах ВЗ **К-ни** графена и **К-си** графена, в случае **К-си** графена эти особенности имеют заметно более сложную природу. Предполагается, что данная спектральная особенность обусловлена сложением вкладов двух близких по ЭС МО, в то время как в случае **К-ни** графена, каждая из перечисленных особенностей возникает благодаря фотоэмиссии электронов только одной МО. Очевидно, что отмеченное усложнение природы спектральных особенностей является следствием присутствия в составе карбоксильной группы дополнительного атома кислорода в составе -ОН группы. Поскольку природа первых трёх спектральных особенностей ВЗ спектров **К-ни** графена и **К-си** графена неразрывно связана с атомными 2р-орбиталями кислорода, удвоение числа атомов кислорода должно приводить

к заметному повышению относительной интенсивности спектральных особенностей А, В и С в ВЗ спектрах **К-си** графена. Полученные экспериментальные РФЭС спектры этого материала полностью подтверждают этот вывод.

5.3. Влияние хромофорных карбоксильных и карбонильных групп на оптическое поглощение в графене

Синтез и исследование К-си графена и К-ни графена наряду с анализом влияния карбоксильных и карбонильных групп на электронную структуру и электрофизические свойства графена также позволил в новых деталях рассмотреть вопрос оптического поглощения в графене, модифицированным кислородсодержащими группами, в частности – ОГ.

На рисунке 5.8а представлены спектры поглощения в УФ и видимой областях пленок ОГ, ВОГ, **К-си** графена и **К-ни** графена. В спектре ОГ можно выделить основную полосу поглощения, расположенную вблизи 230 нм (полоса поглощения А1), и дополнительный максимум поглощения вблизи 300 нм (полоса поглощения А2). Согласно классической интерпретации, принятой в научном сообществе, наблюдаемые полосы поглощения А1 и А2 обусловлены π - π^* оптическими переходами электронов в С=С связях графеновой решетки и n - π^* оптическим переходам электронов в С=О связях в хромофорных карбоксильных и карбонильных групп, соответственно [122, 125, 126]. При восстановлении ОГ полоса поглощения А1 смещается от 230 нм к \sim 267 нм, тогда как полоса поглощения А2 исчезает, что, как считается, является следствием удаления карбоксильных и карбонильных хромофорных групп [120, 122, 125]. Однако, эта полоса поглощения отсутствует также в **К-си** графене и **К-ни** графене, хотя абсолютная концентрация хромофорных карбоксильных и карбонильных групп в этих производных графена составляет \sim 11,4 ат.% и 9,1 ат.%, соответственно (Таблица 7). Эти значения не только на два порядка выше, чем соответствующие величины в ВОГ, но также и более чем в три раза выше значений концентрации карбонильных и карбоксильных

групп в исходном ОГ, в котором полоса поглощения вблизи ~ 300 нм хорошо различима.

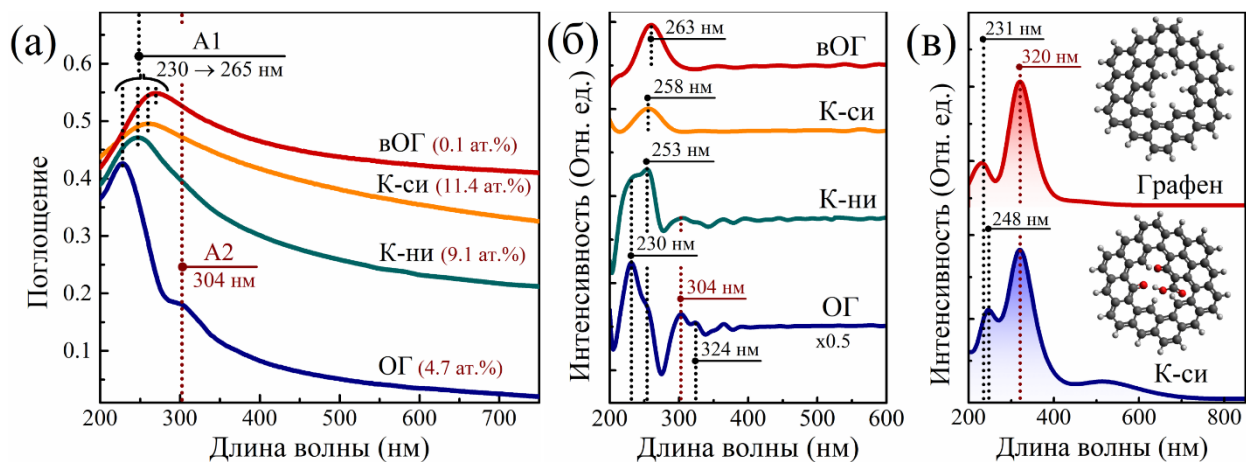


Рисунок 5.8 – а) Спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра исходного ОГ, вОГ, **К-ни** графена и **К-си** графена. Значения в скобках соответствуют атомной концентрации карбоксильных и карбонильных групп. (б) Спектры оптического поглощения после двойного дифференцирования. Интенсивность спектра ОГ уменьшена в два раза. (в) Теоретически рассчитанные спектры поглощения в модельных графеновых кластерах: с карбонильной и карбоксильной группами (нижняя кривая) и без (верхняя кривая). На вставке - модели кластеров графена, для которых рассчитывались спектры.

Для более подробной идентификации линии поглощения А2 были также проанализированы дважды продифференцированные спектры поглощения, представленные на рисунке 5.8б. В случае ОГ на спектре 2-й производной отчетливо видны пики с максимумами вблизи 230 и 304 нм, соответствующие ранее обозначенным полосам поглощения А1 и А2. Кроме того, наблюдается появление двух дополнительных максимумов, изначально не различимых на спектре поглощения до дифференцирования. Данные максимумы, обозначаемые далее как А3 и А4, располагаются вблизи ~ 253 нм и ~ 324 нм, соответственно.

Таблица 7. Относительная концентрация атомов углерода графеновой решетки в различных состояниях и кислородсодержащих групп в ОГ, **К-си** графене, **К-ни** графене и вОГ. Относительная концентрация представлена в ат. %.

	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	>C=O	COOH	C/O
Энергия связи (эВ)	283.9	284.7	285.1	286.8	288.2	289.0	-
ОГ	6.34	48.82	6.33	33.77	2.73	2.01	2.47
К-си	1.83	71.79	11.10	5.14	8.01	2.13	5.74
К-ни	<0.01	79.35	<0.01	9.27	3.31	8.07	3.48
вОГ	1.51	91.75	1.88	4.86	<0.01	<0.01	20.57

В случае других производных графена после двойного дифференцирования в спектрах обнаруживается максимум, лежащий в диапазоне 253–263 нм. В случае **К-ни** графена это наблюдается также присутствие максимума вблизи 230 нм. Однако ни в спектре вОГ, ни в спектрах **К-ни** графена и **К-си** графена после двойного дифференцирования не обнаруживается максимум вблизи длин волн, соответствующих положению полосы поглощения A2. Эти результаты говорят о том, что само по себе присутствие хромофорных карбонильных и карбоксильных групп в производных графена вне зависимости от их концентрации не оказывает влияние на оптическое поглощение данных материалов.

Сделанный вывод подтверждается результатами теоретических расчетов. На рисунке 5.8в представлены спектры поглощения, рассчитанные с помощью метода теории функционала плотности, для двух одинаковых кластеров графена с тетровакансионным дефектом, отличающиеся только отсутствием («Графен») и присутствием («К-си») хромофорных карбонильных и карбоксильных групп. Как видно, рассчитанные спектры поглощения для обоих исследуемых кластеров практически идентичны. В частности, в обоих спектрах наблюдается интенсивная полоса поглощения

вблизи ~ 320 нм, имеющая практически одинаковую интенсивность. Это указывает на то, что данная спектральная особенность обусловлена оптическими переходами в π -электронной системе графена и не связана с участием молекулярных уровней в хромофорных карбонильных и карбоксильных группах. Кроме того, в спектрах кластеров графена и К-си графена можно отметить наличие полосы поглощения с максимумом вблизи 231 нм и 248 нм, соответственно. Различие в положении и относительной интенсивности данных спектральных линий на первый взгляд является неожиданным результатом, поскольку в обоих рассчитанных кластерах количество $C=C$ связей и степень π -сопряжения одинаковы. Однако, необходимо учитывать, что в случае кластера **К-си** графена присоединенные карбоксильные и карбонильные группы вызывают искажения графеновой решетки (подробно рассмотренные в разделе 4.3). Это вызывает небольшие изменения в структуре π и π^* энергетических уровней [195, 196], как результат вызывая изменение положения и интенсивности полос поглощения, обусловленных данными электронными переходами.

Необходимо отметить, что вышеприведенные экспериментальные и теоретические доводы о независимости полосы поглощения A_2 от $n-\pi^*$ переходов в хромофорных карбоксильных и карбонильных группах групп не учитывают влияние π -сопряженной системы. В случае **К-си** графена и **К-ни** графена π -сопряженная система частично или полностью восстановлена и практически полностью отсутствуют суб-нанометровыми sp^2 -домены, создающие локальные участки графена с запрещенной зоной [37, 197, 198]. В то же время, в рамках рассмотрения фотолюминесценции ОГ одной из распространенных моделей является предположение о формировании квазимолекулярных комплексов между карбоксильными/карбонильными группами и суб-нанометровыми sp^2 -доменами, что и обуславливает наблюдаемые излучательные переходы [118].

Поэтому был также проведен сравнительный анализ спектров поглощения в УФ и видимом диапазонах спектра двух по-разному окисленных

образцов ОГ, обозначаемых далее как ОГ#1 и ОГ#2 (Рисунок 5.9а). Поскольку в обоих материалах базальная плоскость функционалирована гидроксилами и эпоксидами, и ОГ#1 и ОГ#2 содержат массивы локализованных субнанометровых sp^2 -доменов и выполняется условие возможного формирования квазимолекулярных комплексов. Однако, образец ОГ#2 также имеет почти в два раза более высокую концентрацию карбоксильных и карбонильных групп по сравнению с образцом ОГ#1. Об этом свидетельствует более высокая интенсивность π^* резонанса при 288.2 эВ в спектрах рентгеновского поглощения СК-края и пиков вблизи 288.2 эВ и 289 эВ в рентгеновских фотоэлектронных спектрах C 1s, соответствующих группам C = O и COOH (Рисунок 5.9б и Рисунок 5.9в). Количественный анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров C 1s (Таблица 8) демонстрирует, что ОГ#1 содержит ~ 4.31 ат.% карбоксилос и карбонилос, тогда как для ОГ#2 это значение почти в два раза выше, составляя порядка 8.09 ат.%.

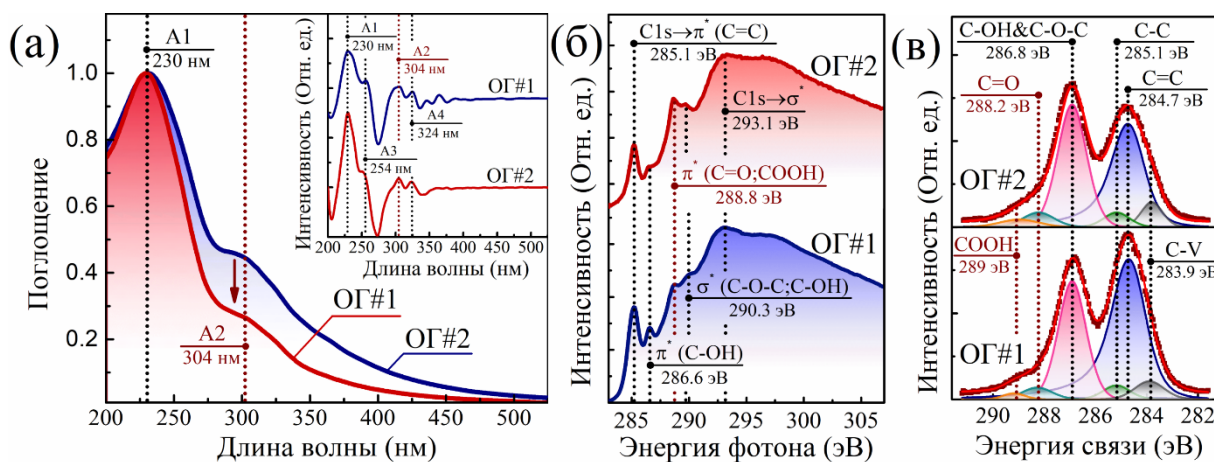
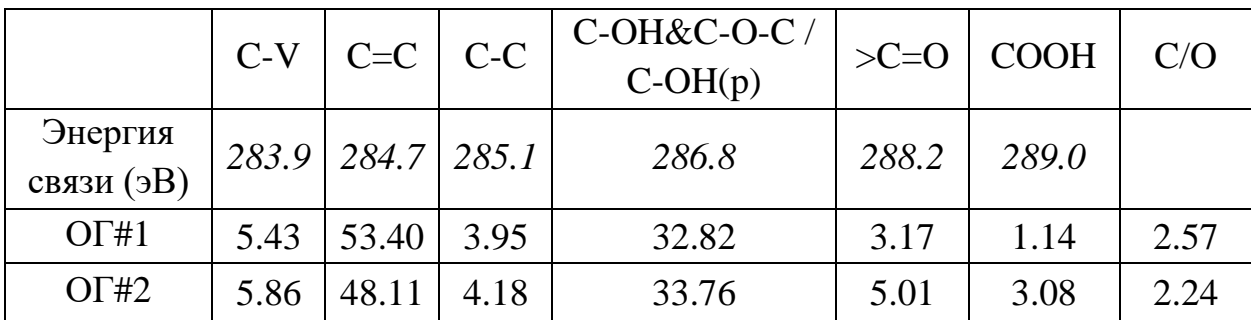


Рисунок 5.9 – (а) Спектры оптического поглощения в УФ и видимой областях спектра, (б) РП спектры поглощения и (в) C 1s рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов ОГ#1 и ОГ#2. Вставка – спектры оптического поглощения после двойного дифференцирования

Несмотря на обозначенную разницу в содержании карбоксильных и карбонильных групп, сравнение нормализованных УФ-видимом спектров ОГ#1 и ОГ#2 демонстрирует, что полоса поглощения A2 в случае ОГ#1

обладает в 1.7 раз более высокой интенсивностью по сравнению с образцом ОГ#2. Другими словами, интенсивность полосы поглощения A2 оказывается обратно пропорциональна количеству карбоксильных и карбонильных групп в материале. Сравнение спектров оптического поглощения после двойного дифференцирования также демонстрирует наличие идентичного набора полос поглощения. Единственным различием является более высокая интенсивность пика вблизи 254 нм в случае образца ОГ#1, что, вероятно, приводит к наблюдаемому уширению основного максимума поглощения ОГ.

Таблица 8. Концентрация атомов углерода графеновой решетки в различных состояниях и кислородсодержащих групп в образцах ОГ#1 и ОГ#2. Относительная концентрация представлена в ат.%.


	C-V	C=C	C-C	C-OH&C-O-C / C-OH(p)	>C=O	COOH	C/O
Энергия связи (эВ)	283.9	284.7	285.1	286.8	288.2	289.0	
ОГ#1	5.43	53.40	3.95	32.82	3.17	1.14	2.57
ОГ#2	5.86	48.11	4.18	33.76	5.01	3.08	2.24

Таким образом, полученные экспериментальные и теоретические данные в совокупности указывают на то, что оптическое поглощение в ближней УФ-области в ОГ и других производных графена не зависит от хромофорных карбоксильных и карбонильных групп.

5.4. Выводы к Главе 5

Проведенные исследования позволили установить, что карбоксиляция и карбонилирование графена, а также сопровождающая данные процессы перфорация графенового слоя приводит к существенной модификации электронной структуры материала, его электронных и электрофизических свойств. Продемонстрировано, что при рассмотрении эффекта перфорации графенового слоя на электронную структуру и электрофизические свойства материала одним из ключевых факторов является средний размер отверстий и

плотность их расположения. Высокая плотность расположения наноразмерных отверстий, наблюдаемая в **К-ни** графене, приводит к сегментированию графена на локализованные области π -сопряженной системы, что обуславливает низкую электропроводность материала. В то же время, несмотря на значительно больший средний размер отверстий в **К-си** графене, сохранение протяженных участков графеновой решетки без обнаруживаемых наноразмерных дефектов приводит к отсутствию существенного снижения электропроводности материала по сравнению с не перфорированным вОГ. Это еще раз подчеркивает важность детального анализа наноструктуры исследуемых производных графена в рамках оценки ее влияния на электрофизические свойства материала.

Экспериментальные измерения значений работы выхода производных графена позволили установить, что кроме непосредственного влияния модифицирующих групп необходимо также учитывать образование комплексов данных групп с молекулами воды и катионами металлов. Это наиболее ярко отражено в результатах измерений работы выхода **К-ни** графена: большое количество адсорбированной воды и, предположительно, катионов Na^+ приводит к тому, что электро-акцепторного эффект карбонильной группы оказывается скомпенсирован. Как результат, значение работы выхода **К-ни** графена оказывается практически равным соответствующему значению в вОГ (4.5 эВ и 4.3 эВ, соответственно), тогда как теоретические расчеты предсказывают рост до 5.2-6 эВ [42, 186]. Напротив, в случае **К-си** графена, как более гидрофобного материала, значение работы выхода составляет 5.2 эВ, что отлично согласуется с ранее опубликованными теоретическими результатами.

Исследования РФЭ спектров ВЗ производных графена позволило установить, что внедрение карбоксильных и карбонильных групп приводит к значительной модификации спектра электронных состояний графена. При этом, появление новых электронных состояний в ВЗ производных графена обусловлено вовлечением в электронную структуру материала молекулярных

орбиталей модифицирующих органических групп. Важной особенностью является то, что, как показывают проведенные исследования, симметрия МО для органических групп, ковалентно связанных с графеновым слоем, не меняется по сравнению с симметрией МО в случае органических молекул. Другими словами, электронная структура модифицирующих органических групп может рассматриваться изолировано от электронной структуры графена; плотность электронных состояний в **K-си** графене и **K-ни** графене является суперпозицией электронных состояний графеновой решетки и электронных уровней МО в модифицирующих группах. Исключением является π -связывающая МО в карбонильной группе, которая оказывается вовлечена в формирование делокализованной системы π -сопряженных связей в графене. Данные особенности электронной структуры производных графена, модифицированных органическими группами, могут быть крайне важными при рассмотрении процессов переноса заряда при их взаимодействии с органическими молекулами в рамках применений в газовой сенсорике, биосенсорных системах и катализе.

В то же время установлено, что в отличие от электронной структуры, оптическое поглощение в ОГ и других производных графена не зависит от присутствия хромофорных карбонильных и карбоксильных групп, как это считалось ранее. Подтверждено, что ключевым фактором является интегральная величина π -сопряжения в графене, которые определяет спектр разрешенных межзонных оптических переходов и функционально связано с возникновением и параметрами π -плазмона, обуславливающего изменение спектра поглощения в ближней УФ области (250-350 нм). Аналогичные результаты были получены и при исследовании оптических свойств графитоподобных пленок углерода и углеродных наноточек, структурно и химически представляющих собой стопки из 7-10 слоев оксида графена размерами 3.5 нм. Таким образом, на основе полученных экспериментальных и теоретических данных была уточнена существующая модель оптического поглощения в производных графена. В то же время, детали влияния

параметров π -сопряжения, экситонных и π -плазмонных состояний на оптическое поглощения в производных графена все еще требуют дальнейшего детального изучения.

Ключевые результаты, представленные в данной главе, опубликованы в работах [3, 6-9].

Заключение

Проведенные исследования, результаты которых представлены в главах 3–6, позволили предложить новые способы синтеза производных графена, а также выявить уникальные особенности их нано- и микроструктуры, электронной структуры, электрофизических и оптических свойств. В частности, было продемонстрировано встраивание в структуру ОГ до 4.8 ат.% азота в форме замещающего азота в процессе синтеза материала методом Хаммерса с использованием нитрата натрия. Установлено, что дальнейший отжиг N-допированного ОГ при температуре 350 °С приводит к трансформации внедренных N-примесей, а именно переходе более 70% замещающего азота в пиррольные и пиридиновые состояния. Показано, что проведенное N-допирование приводит к практически двукратному росту электропроводности графенового слоя. Проведенные температурные исследования сопротивления продемонстрировали, что как в допированном, так и исходном графене наблюдается прыжковая проводимость, описываемая законом Мотта, а не Эфроса-Шкловского. В то же время, увеличение проводимости при N-допировании обусловлено увеличением длины локализации носителей заряда вследствие участия неподеленной пары электронов атома азота в формировании π -сопряженной системы графенового листа.

Были разработаны эффективные методы синтеза карбоксилированной и карбонилированной производных графена с содержанием модифицирующих карбоксильных и карбонильных групп до 9 ат.%. Установлено, что в обоих случаях процесс модификации сопровождается перфорацией графеновых

слоев, а именно образованием массива наноразмерных отверстий. В случае **К-си** графена наблюдается образование массива отверстий размерами 50-100 нм, разделяющих слой графена на участки размерами 100 и более нм с планарной структурой. В то же время, обнаружено, что в **К-ни** графене перфорация приводит к появлению однородного массива плотно расположенных отверстий размерами 2-5 нм и высокой плотностью распределения. Продемонстрировано, что плотное расположение нанометровых отверстий приводит к нарушению планарности графенового слоя, гофрированной поверхности графена с образованием многочисленных плотно расположенных складок.

Было установлено, что перфорация и внедрение карбоксильных и карбонильных групп оказывают существенное влияние на электронную структуру графена, его электрофизические характеристики, однако не влияют на его оптические свойства. Для **К-ни** графена было обнаружено, что плотное расположение отверстий приводит к разделению графенового слоя на массив отдельных локализованных доменов с малой величиной π -сопряжения и, как результат, малой длины локализации носителей заряда. Напротив, в **К-си** графене перфорация почти не приводит к снижению электропроводности материала в связи с сохранением протяженных участков графенового листа. Обнаружено, что несмотря на присутствие электроноакцепторных карбонильных групп, значение работы выхода в **К-ни** графене практически аналогично соответствующему значению в **ВОГ**, составляя 4.5 эВ. Дальнейшие экспериментальные исследования структуры валентной зоны **ОГ**, **ВОГ**, **К-си** графена и **К-ни** графена продемонстрировали, что присутствие $C=O$ и $COOH$ групп приводит к появлению системы новых электронных состояний области энергий от 4 до 13 эВ ниже уровня Ферми. Было установлено, что природа всех новых электронных состояний определяется природой молекулярных орбиталей $COOH$ и $C=O$ групп, при этом симметрия электронных состояний $COOH$ и $C=O$ групп в **К-си** графене и **К-ни** графене соответствует симметрии молекул муравьиной кислоты и альдегида. В ходе исследований спектров

оптического поглощения ОГ, **К-си** графена, **К-ни** графена и ВОГ было установлено отсутствие зависимости интенсивности полосы поглощения в области 300 нм, классически связываемой с $n-\pi^*$ электронными переходами в карбоксильных и карбонильных группах, от концентрации данных групп в материале.

Полученные результаты позволили сформулировать следующие защищаемые положения:

- *Синтез оксида графена методом Хаммерса приводит к встраиванию в графеновую решетку до 4.9 ат.% азота в замещающей форме с его последующей конвертацией в пиррольный и пиридиновый азот при термической обработке. Допирование азотом приводит к двукратному росту проводимости материала при сохранении прыжкового механизма переноса носителей заряда, подчиняющегося закону Мотта.*
- *Синтез карбоксилированной и карбонилированной форм графена, содержащих до 10 ат.% карбоксильных и карбонильных групп, сопровождается перфорацией графеновой решетки с образованием массива наноразмерных отверстий нерегулярной формы.*
- *Формирование массива плотно расположенных отверстий размерами до 5 нм в графеновом слое приводит к нарушению его планарности и разделению на локализованные домены π -сопряженной системы, обуславливая низкую электропроводность материала. Увеличение размера отверстий до сотен нанометров приводит к значительному снижению их влияния на морфологию и электрофизические свойства производных графена.*
- *Присутствие карбоксильных и карбонильных групп на краях графеновой решетки приводит к появлению в валентной зоне графена системы новых электронных состояний, соответствующих молекулярным орбиталям модифицирующих кислородсодержащих групп.*

- *Оптическое поглощение производных графена в ближнем ультрафиолетовом диапазоне определяется степенью сопряжения π -связей в доменах sp^2 -гибридизованного углерода, окруженных участками функционализированной графеновой плоскости, и не зависит от присутствия хромофорных карбоксильных и карбонильных групп, а также квазимолекулярных комплексов на их основе.*

Список литературы

1. Rabchinskii, M. K. Unveiling a facile approach for large-scale synthesis of N-doped graphene with tuned electrical properties / M. K. Rabchinskii, S. A. Ryzhkov, M. V. Gudkov, M. V. Baidakova, S. D. Saveliev, S. I. Pavlov, V. V. Shnitov, D. A. Kirilenko, D. Yu. Stolyarova, A. M. Lebedev, et al. // *2D Materials*. – 2020. – Vol. 7. – P. 045001.
2. Aleksenskii, A. E. Etching of Wrinkled Graphene Oxide Films in Noble Gas Atmosphere under UV Irradiation / A. E. Aleksenskii, S. P. Vul', A. T. Dideikin, V. I. Sakharov, I. T. Serenkov, M. K. Rabchinskii, V. V. Afrosimov // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. – 2016. – Vol. 7. – P. 81–86.
3. Rabchinskii, M. K. Nanoscale Perforation of Graphene Oxide during Photoreduction Process in the Argon Atmosphere / M. K. Rabchinskii, V. V. Shnitov, A. T. Dideikin, A. E. Aleksenskii, S. P. Vul', M. V. Baidakova, I. I. Pronin, D. A. Kirilenko, P. N. Brunkov, J. Weise, S. L. Molodtsov // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – P. 28261–28269.
4. Rabchinskii, M. K. Facile reduction of graphene oxide suspensions and films using glass wafers / M. K. Rabchinskii, A. T. Dideikin, D. A. Kirilenko, M. V. Baidakova, V. V. Shnitov, F. Roth, S. V. Konyakhin, N. A. Besedina, S. I. Pavlov, R. A. Kuricyn et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – Vol. 8. – P. 14154.
5. Rabchinskii, M. K. Graphene oxide conversion into controllably carboxylated graphene layers via photoreduction process in the inert atmosphere / M. K. Rabchinskii, V. V. Shnitov, D. Yu. Stolyarova, S. A. Ryzhkov, M. V. Baidakova, E. Yu. Lobanova, A. V. Shvidchenko, N. A. Besedina, D. A. Smirnov // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2020. – Vol. 28. – P. 221-225.
6. Rabchinskii, M. K. Hole-matrixed carbonylated graphene: synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing / M. K. Rabchinskii, A. S. Varezchnikov, V. V. Sysoev, M. A. Solomatin, S. A. Ryzhkov, M. V. Baidakova, D. Yu. Stolyarova, V. V. Shnitov, S. I. Pavlov, D. A. Kirilenko et al. // *Carbon*. – 2021. 172, 236-247.
7. Vinogradov, A. Ya. Structure and Properties of Thin Graphite-Like Films Produced by Magnetron-Assisted Sputtering, Semiconductors / A. Ya. Vinogradov, S. A. Grudinkin, N. A. Besedina, S. V. Koniakhin, M. K. Rabchinskii, E. D. Eidelman, V. G. Golubev // *Semiconductors*. – 2018. – Vol. 52. – P. 914-920.
8. Kurdyukov, D. A. Controllable spherical aggregation of monodisperse carbon nanodots / D. A. Kurdyukov, D. A. Eurov, M. K. Rabchinskii, A. V. Shvidchenko, M. V. Baidakova, D. A. Kirilenko, S. V. Koniakhin, V. V. Shnitov, V. V. Sokolov, P. N. Brunkov, A. T.

- Dideikin, Y. M. Sgibnev, L. Yu. Mironov, D. A. Smirnov, A. Ya. Vul', V. G. Golubev // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10. – P. 13223-13235.
9. Rabchinskii, M. K. Fluorescence enhancement of monodisperse carbon nanodots treated with aqueous ammonia and hydrogen peroxide / M. Rabchinskii, L. Mironov, Y. Sgibnev, I. Kolesnikov, D. Kurdyukov, D. Eurov, D. Kirilenko, A. Shvidchenko, D. Stolyarova, D. Smirnov, V. Golubev // *Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 30. – P. 475601.
 10. Novoselov, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films / A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.
 11. Randviir, E.P. A decade of graphene research: production, applications and outlook / E. P. Randvir, A. C. Dale, C. E. Banks // *Materials Today*. – 2014. – Vol. 17. – P. 426-432.
 12. Geim, A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191.
 13. Ruoff, R. Graphene: calling all chemists / R. Ruoff // *Nature Nanotechnology* – 2008. – Vol. 3. – P. 10–11.
 14. Allen, M. J. Honeycomb carbon: a review of graphene / M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner // *Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 110. – P. 132–145.
 15. Yang, G. Structure of graphene and its disorders: a review / G. Yang, L. Li, W. B. Lee, M. C. Ng // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2018. – Vol. 19. – P. 613-648.
 16. Bharech, S. A review on the properties and applications of graphene / S. Bharech, R. Kumar // *Journal of Material Science and Mechanical Engineering*. – 2015. – Vol. 2 – P. 70-73.
 17. Nag, A. Graphene and its sensor-based applications: A review / A. Naga, A. Mitra, S. C. Mukhopadhyay // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – Vol. 270. – P. 177-194.
 18. Novoselov, K. S. A roadmap for graphene / K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim // *Nature*. – 2012. – Vol. 490. – P. 192-200.
 19. Yu, X. Graphene-based smart materials / X. Yu, H. Cheng, M. Zhang, Y. Zhao, L. Qu, G. Shi // *Nature Reviews*. – 2017. – Vol. 2 – P. 17046.
 20. Backes, C. Production and processing of graphene and related materials /; C. Backes, A. M. Abdelkader, C. Alonso, A. Andrieux-Ledier, R. Arenal, J. Azpeitia, N. Balakrishnan, L. Banszerus, J. Barjon, R. Bartali et al. // *2D Materials*. – 2020. – Vol. 7. – P. 022001.
 21. Kim, S. M. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition / S. M. Kim, A. Hsu, P. T. Araujo, Y.-H. Lee, T. Palacios, M. Dresselhaus, J.-C. Idrobo, K. K. Kim, J. Kong // *Nano Letters*. – 2013. – Vol. 13. – P. 933-941.
 22. Song, I. Synthesis and properties of molybdenum disulphide: from bulk to atomic layers / I. Song, C. Park, H. C. Choi // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 7495-7514.

23. Tiwari, S. K. Evolution of graphene oxide and graphene: from imagination to industrialization / S. K. Tiwari, R. K. Mishra, S. K. Ha, A. Huczko // *ChemNanoMaterials* – 2018. – Vol. 4. – P. 598-620.
24. Loh, K. P. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications / K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla // *Nature Chemistry*. – 2010. – Vol. 2. – P. 1015-1024.
25. Zhao, G. The physics and chemistry of graphene-on-surfaces / G. Zhao, X. Li, M. Huang, Z. Zhen, Y. Zhong, Q. Chen, X. Zhao, Y. He, R. Hu, T. Yang et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – Vol. 46. – P. 4417-4449.
26. Dasari, B. L. Graphene and derivatives: Synthesis techniques, properties and their energy applications / B. L. Dasari, J. M. Nouri, D. Brabazon, S. Naher // *Energy*. – 2017. – Vol. 140. – P. 766-778.
27. Rahman, G. An overview of the recent progress in the synthesis and applications of carbon nanotubes / G. Rahman, Z. Najaf, A. Mehmood, S. Bilal, A. ul H. A. Shah, S. A. Mian, G. Ali // *Journal of Carbon Research*. – 2019. – Vol. 5 – P. 3.
28. Sturala, J. Chemistry of graphene derivatives: synthesis, applications, and perspectives / J. Sturala, J. Luxa, M. Pumera, Z. Sofer // *Chem. Eur. J.* – 2018. – Vol. 24. – P. 5992–6006.
29. Xu, Y. Assembly of chemically modified graphene: methods and applications / Y. Xu, G. Shi // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 3311–3323.
30. Park, J. Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates / J. Park, M. Yan // *Accounts of Chemical Research* – 2013. – Vol. 46. – P. 181-189.
31. Eigler, S. Chemistry with graphene and graphene oxide — challenges for synthetic chemists / S. Eigler, A. Hirsch // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2014. – Vol. 53. – P. 2-21.
32. Lee, H. A review of doping modulation in graphene / H. A. Lee, K. Paeng, I. S. Kim // *Synthetic Metals*. – 2018. – Vol. 244. – P. 36-47.
33. Mukherjee, S. Electronic properties of boron- and nitrogen-doped graphene: a first principles study / S. Mukherjee, T. P. Kaloni // *Journal of Nanoparticle Research* – 2012. – Vol. 14. – P. 1059.
34. Fan, M. Recent progress in 2D or 3D N-doped graphene synthesis and the characterizations, properties, and modulations of N species / M. Fan, Z.-Q. Feng, C. Zhu, X. Chen, C. Chen, J. Yang, D. Sun // *Journal of Material Science* – 2016. – Vol. 51. – P. 10323-10349.
35. Compton, O. C. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials / O. C. Compton, S. T. Nguyen // *Small*. – 2010. – Vol. 6. – P. 711–723.

36. Sreeprasad, T. S. How Do the Electrical Properties of Graphene Change with its Functionalization? / T. S. Sreeprasad, V. Berry // *Small*. – 2013. – Vol. 9. – P. 341-350.
37. Karlicky, F. Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives / F. Karlicky, K. K. R. Datta, M. Otyepka, R. Zboril // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – P. 6434-6464.
38. Jin, Y. Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups / Y. Jin, Y. Zheng, S. G. Podkolzin, W. Lee // *Journal of Material Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – P. 4885-4894.
39. Park, S. Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping / S. Park, Y. Hu, J. O. Hwang, E.-S. Lee, L. B. Casabianca, W. Cai, J. R. Potts, H.-W. Ha, S. Chen, J. Oh et al. // *Nat. Commun.* – 2012. – Vol. 3. – P. 638–645.
40. Aguilar-Bolados, H. Facile and Scalable One-step Method for Amination of Graphene Using Leuckart Reaction / D. Vargas-Astudillo, M. Yazdani-Pedram, G. Acosta-Villavicencio, P. Fuentealba, A. Contreras-Cid, R. Verdejo, M. A. López-Manchado // *Chemistry of Materials* – 2017. – Vol. 29. – P. 6698-6705.
41. Becerril, H. Fabrication and Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Electrodes for p- and n-Channel Bottom-Contact Organic Thin-Film Transistors / H. Becerril, A. M. Stoltenberg, M. L. Tang, M. E. Roberts, Z. Liu, Y. Chen, D. H. Kim, B.-L. Lee, S. Lee, Z. Bao // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 6343.
42. Ji, S. Work function engineering of graphene oxide via covalent functionalization for organic field-effect transistors / S. Ji, B. K. Mina, S. K. Kim, S. Myung, M. Kang, H.-S. Shin, W. Song, J. Heo, J. Lim, K.-S. An et al. // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 419. – P. 252-258.
43. Yu, M. A green method to reduce graphene oxide with carbonyl groups residual for enhanced electrochemical performance / M. Yu, S. Zhang, Y. Chen, H. Jin, Y. Zhang, L. Lu, Z. Shu, S. Hou, B. Xie, H. Cui // *Carbon*. – 2018. – Vol. 133. – P. 101-108.
44. Eda, G. Insulator to Semimetal Transition in Graphene Oxide / G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, M. Chhowalla // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 15768.
45. Stambula, S. Chemical structure of nitrogen-doped graphene with single platinum atoms and atomic clusters as a platform for the PEMFC electrode / S. Stambula, N. Gauquelin, M. Bugnet, S. Gorantla, S. Turner, S. Sun, J. Liu, G. Zhang, X. Sun, G. A. Botton // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 3890–3900.

46. Zhao, S. Three dimensional N-doped graphene/PtRu nanoparticle hybrids as high performance anode for direct methanol fuel cells / S. Zhao, H. Yin, L. Du, G. Yin, Z. Tang, S. Liu // *Journal of Material Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2. – P. 3719–3724.
47. Legesse, M. Reduced work function of graphene by metal adatoms / M. Legesse, F. E. Mellouhi, E. T. Bentria, M. E. Madjet, T. S. Fisher, S. Kais, F. H. Alharbi // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 394. – P. 98-107
48. Khomyakov, P. A. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals / P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, P. J. Kelly // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 195425.
49. Elias, D. C. Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane / D. C. Elias, R. R. Nair; T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim et al. // *Science*. – 2009. – Vol. 323. – P. 610–613.
50. Nair, R. R. Fluorinated graphene: Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon / R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan // *Small*. – 2010. – Vol. 6. – P. 2773.
51. Brisebois, P. P. Harvesting graphene oxide – years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation / P. P. Brisebois, M. Siaj // *Journal of Material Chemistry C*. – 2020. – Vol. 8. – P. 1517-1547.
52. Marcano, D. C. Improved Synthesis of Graphene Oxide / D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 4806–4814.
53. B.C. Brodie On the atomic weight of graphite. / Brodie, B. C. // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci., Great Britain*. – 1859. – P. 249–259.
54. Bianco, A. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials / A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthieux, C. R. Park, J. M. D. Tascon et al. // *Carbon*. – 2013. – Vol. 65. – P. 1-6.
55. Acik, M. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide / M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho, Y. J. Chabal // *Nature Materials*. – 2010. – Vol. 9. – P. 840-845.
56. Lerf, A. Structure of graphite oxide revisited / A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Vol. 102. – P. 4477-4482.

57. Szabo, T. Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides / T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany // *Chemistry of Materials* – 2006. – Vol. 18. – P. 2740-2749.
58. Erickson, K. Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide / K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl // *Advanced Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 4467-4472.
59. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure / L. Staudenmaier // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1898. – Vol. 31. – P. 1481-1487.
60. Hofmann, V. L. Untersuchungen über Graphitoxyd / V. L. Hofmann, E. König // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1937. – Vol. 31. – P. 311-336.
61. Hummers, W. S. Preparation of Graphitic Oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // *Journal of American Chemical Society*. – 1958. – Vol. 80. – P. 1339.
62. Chua, C. K. Graphite Oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition / C. K. Chua, Z. Sofer, M. Pumera // *Chemistry A European Journal*. – 2012. – Vol. 18 – P. 13453-13459.
63. Dreyer, D. R. Harnessing the chemistry of graphene oxide / D.R. Dreyer, A. D. Todd, C. W. Bielawski // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – P. 5288-5301.
64. Dimiev, A. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation / A. M. Dimiev, J. M. Tour // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – P. 3060-3068.
65. Chandra, S. A novel synthesis of graphene by dichromate oxidation / S. Chandra, S. Sahu, P. Pramanik // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. – Vol. 167. – P. 133–136.
66. Sitko, R. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide / R. Sitko, E. Turek, B. Zawisza, E. Malicka, E. Talik, J. Heimann, A. Gagor, B. Feist, R. Wrzalik // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – P. 5682-5689.
67. Rosillo-Lopez, M. Detailed Investigation into the Preparation of Graphene Oxide by Dichromate Oxidation / M. Rosillo-Lopez, C. G. Salzmann // *ChemistrySelect*. – 2018. – Vol. 3. – P. 6972-6978.
68. Chua, C. K. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint / C. K. Chua, M. Pumera // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – P. 291-312.
69. Deokar, G. Towards high quality CVD graphene growth and transfer / G. Deokar, J. Avila, I. Razado-Colambo, J.-L. Codron, C. Boyaval, E. Galopin, M.-C. Asensio, D. Vignaud // *Carbon*. – 2015. – Vol. 89. – P. 82–92.
70. Jankovsky, O. Water-soluble highly fluorinated graphite oxide / O. Jankovsky, P. Simek, D. Sedmidubsky, S. Matejkova, Z. Janousek, F. Sembera, M. Pumera, Z. Sofer // *RSC Adv*. – 2014. – Vol. 4. – P. 1378–1387.

71. Poh, H. L. Fluorographenes via thermal exfoliation of graphite oxide in SF₆, SF₄ and MoF₆ atmospheres / H. L. Poh, Z. Sofer, K. Klimova, M. Pumera // *Journal of Material Chemistry C*. – 2014. – Vol. 2. – P. 5198–5207.
72. Mazanek, V. Tuning of fluorine content in graphene: towards large-scale production of stoichiometric fluorographene / V. Mazanek, O. Jankovsky, J. Luxa, D. Sedmidubsky, Z. Janousek, F. Sembera, M. Mikulics, Z. Sofer // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 13646-13655.
73. Simek, P. Towards graphene iodide: iodination of graphite oxide / P. Simek, K. Klímova, D. Sedmidubsky, O. Jankovsky, M. Pumera, Z. Sofer // *Nanoscale*. – 2015. – Vol. 7. – P. 261-270.
74. Moon, I. K. Reduced graphene oxide by chemical graphitization / I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, H. Lee // *Nature Communications* – 2010. – Vol. 1. – P. 73.
75. Megawati, M. Nitrogen-doped graphene: effect of graphite oxide precursors and nitrogen content on the electrochemical sensing properties / M. Megawati, C. K. Chua, Z. Sofer, K. Klimova, M. Pumera // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – P. 15914–15923.
76. Vacchi, I. A. Chemical reactivity of graphene oxide towards amines elucidated by solid-state NMR / I. A. Vacchi, C. Spinato, J. Raya, A. Bianco, C. Menard-Moyon // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – P. 13714–13721.
77. Zhang, W. Preparation of amino-functionalized graphene oxide by Hoffman rearrangement and its performances on polyacrylate coating latex / W. Zhang, J. Ma, D. Gao, Y. Zhou, C. Li, J. Zha, J. Zhang // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – Vol. 94. – P. 9–17.
78. Douda, J. Optical properties of amine-functionalized graphene oxide / J. Douda, C. R. González Vargas, E. V. Basiuk, A. I. Díaz Cano, J. A. Fuentes García, X. A. Hernández Contreras // *Applied Nanoscience*. – 2019. – Vol. 9. – P. 567-578.
79. Favaro, M. A synchrotron-based spectroscopic study of the electronic structure of N-doped HOPG and PdY/N-doped HOPG / M. Favaro, G. A. Rizzi, S. Nappini, E. Magnano, F. Bondino, S. Agnoli, G. Granozzi // *Surface Science*. – 2016. – Vol. 646. – P. 132-139.
80. Ziotkowski, R. Carboxylated graphene as a sensing material for electrochemical uranyl ion detection / R. Ziotkowski, L. Gorski, E. Malinowska // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2017. – Vol. 238. – P. 540-547.
81. Shukla, A.K. Removal of heavy metal ions using a carboxylated graphene oxide-incorporated polyphenylsulfone nanofiltration membrane / A. K. Shukla, J. Alam, M. Alhoshan, L. A. Dass, F. A. A. Ali, M. R. Muthumareeswaran, U. Mishrac, M. A. Ansari // *Environmental Science: Water Research & Technology*. – 2018. – Vol. 4. – P. 438-448.

82. Acik, M. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy / M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R. M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 19761–19781.
83. Jankovsky, O. Definitive Insight into the Graphite Oxide Reduction Mechanism by Deuterium Labeling / O. Jankovsky, P. Simek, J. Luxa, D. Sedmidubsky, I. Tomandl, A. Mackov, R. Miksov, P. Malinsky', M. Pumera, Z. Sofer // *ChemPlusChem*. – 2015. – Vol. 80. – P. 1399–1407.
84. Xu, C. Selective reduction of graphene oxide / C. Xu, R.-S. Yuan, X. Wang // *Carbon*. – 2014. – Vol. 71. – P. 345.
85. Pan, N. A rapid low-temperature synthetic method leading to large-scale carboxyl graphene / N. Pan, D. Guan, Y. Yang, Z. Huang, R. Wang, Y. Jin, C. Xia // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 236. – P. 471–479.
86. Eng, A. Y. S. Synthesis of Carboxylated-Graphenes by the Kolbe–Schmitt Process / A. Y. S. Eng, Z. Sofer, D. Sedmidubsky', M. Pumera // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11. – P. 1789–1797.
87. Fang, Y. Renewing Functionalized Graphene as Electrodes for High-Performance Supercapacitors / Y. Fang, B. Luo, Y. Jia, X. Li, B. Wang, Q. Song, F. Kang, L. Zhi // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – P. 6348–6355.
88. Divyaa, V. Visible-light excited red emitting luminescent nanocomposites derived from Eu³⁺-phenanthrene-based fluorinated β -diketonate complexes and multi-walled carbon nanotubes / V. Divyaa, M. L. P. Reddy // *Journal of Material Chemistry C*. – 2013. – Vol. 1. – P. 160–170.
89. Yan, R. Review of progresses on clinical applications of ion selective electrodes for electrolytic ion tests: from conventional ISEs to graphene-based ISEs / R. Yan, S. Qiu, L. Tong, Y. Qian // *Chemical Speciation & Bioavailability*. – 2016. – Vol. 28. – P. 72–77.
90. Jiang, F. Eco-friendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties / F. Jiang, D. Chen, R. Li, Y. Wang, G. Zhang, S. Li, J. Zheng, N. Huang, Y. Gu, C. Wang et al. // *Nanoscale*. – 2013. – Vol. 5. – P. 1137–1142.
91. Tite, T. Impact of nano-morphology, lattice defects and conductivity on the performance of graphene based electrochemical biosensors / T. Tite, E. A. Chiticaru, J. S. Burns, M. Ionita // *Nanobiotechnology*. – 2019. – Vol. 17. – P. 101.
92. Zhang, Y. Y. Thermal conductivity of defective graphene / Y. Y. Zhang, Y. Cheng, Q. X. Pei, C. M. Wang, Y. Xiang // *Physics Letters A*. – 2012. – Vo. 376. – P. 3668–3672.

93. Chang, H. Graphene-Based Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Optical and Optoelectronic Applications / H. Chang, H. Wu // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23. – P. 1984-1997.
94. Jafri, S. H. M. Conductivity engineering of graphene by defect formation / S. H. M. Jafri, K. Carva, E. Widenkvist, T. Blom, B. Sanyal, J. Fransson, O. Eriksson, U. Jansson, H. Grennberg, O. Karis et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – Vol. 43. – P. 045404.
95. Wang, Y. Nitrogen-Doped Graphene and Its Application in Electrochemical Biosensing / Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li, Y. Lin // *ACS Nano*. – 2010. – Vol. 4. – P. 1790–1798.
96. Deng, D. Toward N-Doped Graphene via Solvothermal Synthesis / D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, W.-X. Li, Q. Fu, X. Ma, Q. Xue et al. // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 1188–1193.
97. Zhao, A. Green and controllable synthesis of multi-heteroatoms co-doped graphene fiber as flexible and biocompatible microelectrode for in situ electrochemical detection of biological samples / A. Zhao, J. She, C. Xiao, J. Xi, Y. Xu, D. Manoj, Y. Sun, F. Xiao // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2021. – Vol. 335. – P. 129683.
98. Li, J. Searching for magnetism in pyrrolic N-doped graphene synthesized via hydrothermal reaction / J. Li, X. Li, P. Zhao, D. L. Yuan, W. Li, J. Bai, Z. Ren, X. Xu // *Carbon*. – 2015. – Vol. 84. – P. 460-468.
99. Liu, Y. Realization of ferromagnetic graphene oxide with high magnetization by doping graphene oxide with nitrogen / Y. Liu, N. Tang, X. Wan, Q. Feng, M. Li, Q. Xu, F. Liu, Y. Du // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 2566.
100. Zhao, Y. Direct synthesis of high-quality nitrogen-doped graphene via ion implantation / Y. Zhao, X. Wang, E. Fu, Han, D., P. Wang, Z. Wu, Y. Chen, Y. Chen, Z. Zhao // *Carbon*. – 2018. – Vol. 139. – P. 732-739.
101. Liu, J.-Y.; Synthesis of nitrogen-doped graphene by pyrolysis of ionic-liquid-functionalized graphene / J.-Y. Liu, H.-Y. Chang, D. T. Quang, Y.-C. Ling // *Journal of Material Chemistry C*. – 2013. – Vol. 1. – P. 1713–1716.
102. Rybin, M. Efficient nitrogen doping of graphene by plasma treatment / M. Rybin, A. Pereyaslavl'tsev, T. Vasilieva, V. Myasnikov, I. Sokolov, A. Pavlova, E. Obraztsova, A. Khomich, V. Ralchenko, E. Obraztsova // *Carbon*. – 2016. – Vol. 96. – P. 196–202.
103. Seo, S. Nitrogen-Doped Partially Reduced Graphene Oxide Rewritable Nonvolatile Memory / S. Seo, Y. Yoon, J. Lee, Y. Park, H. Lee // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7. – P. 3607–3615.

104. Sliwak, A. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as electrode material for high rate supercapacitors / A. Sliwak, B. Grzyb, N. Diez, G. Gryglewicz // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 399. – P. 265-271.
105. Schiros, T. Connecting Dopant Bond Type with Electronic Structure in N-Doped Graphene / T. Schiros, D. Nordlund, L. Palova, D. Prezzi, L. Zhao, K. S. Kim, U. Wurstbauer, C. Gutierrez, D. Delongchamp. C. Jaye // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12. – P. 4025–4031.
106. Marsden, A. J. Effect of oxygen and nitrogen functionalization on the physical and electronic structure of graphene / A. Marsden, P. Brommer, J. J. Mudd, M. A. Dyson, R. Cook, M. Asensio, J. Avila, A. Levy, J. Sloan, D. Quigley et al. // *Nano Research*. – 2015. – Vol. 8. – P. 2620-2635.
107. Joung, D. Structural Evolution of Reduced Graphene Oxide of Varying Carbon sp² Fractions Investigated via Coulomb Blockade Transport / D. Joung, S. I. Khondaker // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – P. 26776–26782.
108. Shen, H. N-substituted defective graphene sheets: promising electrode materials for Na-ion batteries / H. Shen, D. Rao, X. Xi, Y. Liu, X. Shen // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 17042-17048.
109. Yang, H. B. Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst / H. B. Yang, J. Miao, S.-F. Hung, J. Chen, H. B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H. M. Chen et al. // *Science Advances*. – 2016. – Vol. 2. – P. e1501122.
110. Guo, D. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts / D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo, J. Nakamura // *Science*. – 2016. – Vol. 351. – P. 361–365.
111. Wang, H. Strategies on the Design of Nitrogen-Doped Graphene / H. Wang, M. Xie, L. Thia, A. Fisher, X. Wang // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 5. – P. 119–125.
112. Lee, K. E. Liquid Crystal Size Selection of Large-Size Graphene Oxide for Size-Dependent N-Doping and Oxygen Reduction Catalysis / K. E. Lee, J. E. Kim, U. N. Maiti, J. Lim, J. O. Hwang, J. Shim, J. J. Oh, T. Yun, S. O. Kim // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – P. 9073–9080.
113. Hou, Z. Interplay between nitrogen dopants and native point defects in graphene / Z. Hou, X. Wang, T. Ikeda, K. Terakura, M. Oshima, M. Kakimoto, S. Miyata // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85. – P. 165439.

114. Xue, Y. Multiscale patterning of graphene oxide and reduced graphene oxide for flexible supercapacitors / Y. Xue, L. Zhu, H. Chen, J. Qu, L. Dai // *Carbon*. – 2015. – Vol. 92. – P. 305-310.
115. Nurunnabi, M. Bioapplication of graphene oxide derivatives: drug/gene delivery, imaging, polymeric modification, toxicology, therapeutics and challenges / M. Nurunnabi, K. Parvez, M. Nafiujjaman, V. Revuri, H. A. Khand, X. Feng, Y.-k. Lee // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 42141-42161.
116. McCallion, C. Graphene in therapeutics delivery: Problems, solutions and future opportunities / C. McCallion, J. Burthem, K. Rees-Unwin, A. Golovanov, A. Pluen // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. – 2016. – Vol. 104. – P. 235-250.
117. Schultz, B. A. X-ray absorption spectroscopy studies of electronic structure recovery and nitrogen local structure upon thermal reduction of graphene oxide in an ammonia environment / B. J. Schultz, R. V. Dennis, J. P. Aldinger, C. Jaye, X. Wang, D. A. Fischer, A. N. Cartwright, S. Banerjee // *RSC Advances*. – 2014. – Vol. 4. – P. 634-644.
118. Galande, C. Quasi-Molecular Fluorescence from Graphene Oxide / C. Galande, A. D. Mohite, A. V. Naumov, W. Gao, L. Ci, A. Ajayan, H. Gao, A. Srivastava, R. B. Weisman, P. M. Ajayan // *Scientific Reports*. – 2011. – Vol. 1. – P. 85.
119. Gan, Z. Mechanism for excitation-dependent photoluminescence from graphene quantum dots and other graphene oxide derivatives: consensus, debates and challenges / Z. Gan, H. Xu, Y. Hao // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8. – P. 7794-7807.
120. Narayanam, P. K. Optical behaviour of functional groups of graphene oxide / P. Narayanam, K. Sankaran // *Material Research Express*. – 2016. – Vol. 3. – P. 105604.
121. Eng, Y. A. S. Synthesis of Carboxylated-Graphenes by the Kolbe–Schmitt Process / Y. A. S. Eng, Z. Sofer, D. Sedmidubsky, M. Pumera // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11. – P. 1789–1797.
122. Kumar, P. V. Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation / P. V. Kumar, N. M. Bardhan, S. Tongay, J. Wu, A. M. Belcher, J. C. Grossman // *Nature Chemistry*. – 2013. – Vol. 6. – P. 151-158.
123. Luo, Z. High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes / Z. Luo, Y. Lu, L. A. Somers, A. T. C. Johnson // *American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – P. 898–899.

124. Kim, S. Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films / S. Kim, S. Zhou, Y. Hu, M. Acik, Y. J. Chabal, C. Berger, W. de Heer, A. Bongiorno, E. Riedo // *Nature Materials*. – 2012. – Vol. 11. – P. 544-549.
125. Cushing, S. Origin of Strong Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Graphene Oxide / S. Cushing, M. Li, F. Huang, N. Wu // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – P. 1002.
126. Pal, S. K. Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives / S. K. Pal // *Carbon*. – 2015. – Vol. 88. – P. 86-112.
127. Tranter, R. L.; Davies, B. Spectroscopic multicomponent analysis. In *UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation, Data Handling/UV Spectrometry Group* / Clark, B. J., Frost, T., Russell, M. A., Eds. // Chapman & Hall: London: New York. – 1993. – P. 52-62.
128. Smirnov, V. A. Photochemical reduction of graphite oxide / V. A. Smirnov, N. N. Denisov, M.V. Alfimov // *Nanotechnology Russia*. – 2013. – Vol. 8. – P. 1-22.
129. Smirnov, V. A.; Denisov, N. N. Photoreduction of Graphite Oxide. In *Innovative Graphene Technologies: Developments, Characterization and Evaluation* / Tiwari, A, Eds. // Smithers Rapra Technology Ltd: Shawbury UK – 2013. – P. 43-54.
130. Joesten, M. D.; Schaad, L. J. *Hydrogen Bonding* / Marcel Dekker: New York, NY, USA. – 1974. – P. 622.
131. Kumar, S. Tunable degree of oxidation through variation of H₂O₂ concentration and its effect on structural, optical and supercapacitive properties of graphene oxide powders synthesized using improved method / S. Kumar, B. Baruah, A. Kumar // *Materials Today Communications*. – 2017. – Vol. 13. – P. 26-35.
132. Zhu, X. Exciton Characteristics in Graphene Epoxide / X. Zhu, H. Su // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. – P. 1284–1289.
133. Singh, N. A first-principles investigation of the optical spectra of oxidized graphene / N. Singh, T. P. Kaloni, U. Schwingenschloogl // *Applied Physical Letters*. – 2013. – Vol. 102. – P. 023101.
134. Lee, D. Quantum confinement-induced tunable exciton states in graphene oxide / D. Lee, J. Seo, X. Zhu, J. Lee, H.-J. Shin, J. M. Cole, T. Shin, J. Lee, H. Lee, H. Su // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – P. 2250.
135. Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Physica Status Solidi B*. – 1966. – Vol. 15. – P. 627–637.

136. D. S. Sutar. Electronic structure of graphene oxide and reduced graphene oxide monolayers / D. S. Sutar, G. Singh, V. D. Botcha // *Applied Physical Letters*. – 2012. – Vol. 101. – P. 103103.
137. Jeong, H. K. Valence band of graphite oxide / H. K. Jeong, C. Yang, B. S. Kim, K.-j. Kim // *Europhysics Letters*. – 2010. – Vol. 92. – P. 3.
138. Yamaguchi, H. Valence-band electronic structure evolution of graphene oxide upon thermal annealing for optoelectronics / H. Yamaguchi, S. Ogawa, D. Watanabe, H. Hozumi, Y. Gao, G. Eda, C. Mattevi, T. Fujita, A. Yoshigoe, S. Ishizuka et al. // *Physica Status Solidi A*. – 2016. – Vol. 213. – P. 2380-2386.
139. Eda, G. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide / G. Eda, Y.-Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H.-A. Chen, I-S. Chen, C.-W. Chen, M. Chhowalla // *Advance Materials*. – 2010. – Vol. 22. – P. 505–509.
140. Chen, J. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide / J. Chen, B. Yao, G. Shi // *Carbon*. – 2013. – Vol. 64. – P. 225-229.
141. Bagri, A. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide / A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla & V. B. Shenoy // *Nature Chemistry*. – 2010. – Vol. 2. – P. 581-587.
142. Cheng, H. Self-Healing Graphene Oxide Based Functional Architectures Triggered by Moisture / H. Cheng, Y. Huang, Q. Cheng, G. Shi, L. Jiang, L. Qu // *Advanced Functional Materials*. – 2017. – Vol. 27. – P. 1703096.
143. Molodtsov, S. L. High-resolution Russian–German beamline at BESSY / S. L. Molodtsov, S. I. Fedoseenko, D. V. Vyalikh, I. E. Iossifov, R. Follath, S. A. Gorovikov, M. M. Brzhezinskaya, Y. S. Dedkov, R. Püttner, J.-S. Schmidt et al. // *Applied Physics A*. – 2009. – Vol. 94. – P. 501–505.
144. Станция RGL [Электронный ресурс] // URL: http://www.bessy.de/rglab/doc/TDC_RGBL_14.pdf (дата обращения: 01.03.2017)
145. Fan, X. Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation / X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang // *Advanced Materials*. – 2008. – Vol. 20. – P. 4490–3.
146. Darmstadt, H. Surface spectroscopic study of basic sites on carbon blacks / H. Darmstadt, C. Roy // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41. – P. 2662 – 2665.
147. Cheung, T. T. P. X-ray Photoemission of Carbon: Lineshape Analysis and Application to Studies of Coals / T. T. P. Cheung // *Journal of Applied Physics* – 1982. – Vol. 53. – P. 6857–6862.

148. Blume, R. The influence of intercalated oxygen on the properties of graphene on polycrystalline Cu under various environmental conditions / R. Blume, P. R. Kidambi, B. C. Bayer, R. S. Weatherup, Z.-J. Wang, G. Weinberg, M.-G. Willinger, M. Greiner, S. Hofmann, A. Knop-Gericke et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16. – P. 25989-26003.
149. Kim, J. Spectral change of simulated X-ray photoelectron spectroscopy from graphene to fullerene / J. Kim, Y. Yamada, M. Kawai, T. Tanabe, S. Sato // *Journal of Material Science*. – 2015. – Vol. 50. – P. 6739–6747.
150. Li, Y. Synthesis of partially hydrogenated graphene and brominated graphene / Y. Li, H. Chen, L. Y. Voo, J. Ji, G. Zhang, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan // *Journal of Material Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 15021-15024.
151. Perera, S. D. Alkaline deoxygenated graphene oxide for supercapacitor applications: An effective green alternative for chemically reduced graphene / S. D. Perera, R. G. Mariano, N. Nijem, Y. Chabal, J. P. Ferraris, K. J. Balkus Jr. // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 215. – P. 1-10.
152. Dreyer, D. R. Reduction of graphite oxide using alcohols / D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski // *Journal of Material Chemistry* – 2011. – Vol. 21. – P. 3443-3447.
153. Rasul, S. Rational design of reduced graphene oxide for superior performance of supercapacitor electrodes / S. Rasul, A. Alazmi, K. Jaouen, M. N. Hedhili, P. M. F. J. Costa // *Carbon*. – 2017. – Vol. 111. – P. 774-781.
154. Baldovino, F. H. Synthesis and characterization of nitrogen-functionalized graphene oxide in high-temperature and high-pressure ammonia / F. H. Baldovino, A. T. Quitain, N. P. Dugos, S. A. Roces, M. Koinuma, M. Yuasa, T. Kida // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 113924-113932
155. Du, D. Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide Prepared by Simultaneous Thermal Reduction and Nitrogen Doping of Graphene Oxide in Air and Its Application as an Electrocatalyst / D. Du, P. Li, J. Ouyang // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 26952–26958.
156. Ganguly, A. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution in Situ X-ray-Based Spectroscopies / A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 17009–17019.
157. Lee, V. Soft X-ray Absorption Spectroscopy Studies of the Electronic Structure Recovery of Graphene Oxide upon Chemical Defunctionalization / V. Lee, R. V. Dennis,

- B. J. Schultz, C. Jaye, D. A. Fischer, S. Banerjee // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 20591–20599.
158. Chuang, C.-H. The Effect of Thermal Reduction on the Photoluminescence and Electronic Structures of Graphene Oxides / C.-H. Chuang, Y.-F. Wang, Y.-C. Shao, Y.-C. Yeh, D.-Y. Wang, C.-W. Chen, J. W. Chiou, Sekhar C. Ray, W. F. Pong, L. Zhang, J. F. Zhu, J. H. Guo // *Scientific Reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 4525.
159. Wang, J. Chemical interaction and imaging of single Co₃O₄/graphene sheets studied by scanning transmission X-ray microscopy and X-ray absorption spectroscopy / J. Wang, J. Zhou, Y. Hu, T. Regier // *Energy Environmental Science*. – 2013. – Vol. 6. – P. 926-934.
160. Zheng, W. Selective nitrogen doping of graphene oxide by laser irradiation for enhanced hydrogen evolution activity / W. Zheng, Y. Zhang, K. Niu, T. Liu, K. Bustillo, P. Ercius, D. Nordlund, J. Wu, H. Zheng, X. Du // *Chemical Communications*. – 2018. – Vol. 54. – P. 13726-13729.
161. Xu, H. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications / H. Xu, L. Ma, Z. Jin // *Journal of Energy Chemistry*. – 2018. – Vol. 27. – P. 146-160.
162. Taniguchi, T. pH-driven, reversible epoxy ring opening/closing in graphene oxide / T. Taniguchi, S. Kurihara, H. Tateishi, K. Hatakeyama, M. Koinuma, H. Yokoi, M. Hara, H. Ishikawa, Y. Matsumoto // *Carbon*. – 2015. – Vol. 84. – P. 560-566.
163. Zheng, X. Highly efficient and ultra-broadband graphene oxide ultrathin lenses with three-dimensional subwavelength focusing / X. Zheng, B. Jia, H. Lin, L. Qiu, D. Li, M. Gu // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 8433.
164. Aleksenskii, A. E. Single-layer graphene oxide films on a silicon surface / A. E. Aleksenskii, P. N. Brunkov, A. T. Dideikin, D. A. Kirilenko, Yu. V. Kudashova, D. A. Sakseev, V. A. Sevryuk, M. S. Shestakov // *Technical Physics*. – 2013. – Vol. 58. – P. 1614-1618.
165. Zhou, M. Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films / M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong // *Chemistry A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – P. 6116-6120.
166. Helander, M. G. Pitfalls in measuring work function using photoelectron spectroscopy / M.G. Helander, M. T. Greiner, Z. B. Wang, Z. H. Lu // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 256. – P. 2602–2605.
167. Soin, N. Enhanced and Stable Field Emission from in Situ Nitrogen-Doped Few-Layered Graphene Nanoflakes / N. Soin, S. S. Roy, S. Roy, K. S. Hazra, D. S. Misra, T. H.

- Lim, C. J. Hetherington, J. A. McLaughlin // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 5366–5372.
168. Chua, C. K. Renewal of sp^2 bonds in graphene oxides via dehydrobromination / C. K. Chun, M. Pumera // *Journal of Material Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 23227-23231.
169. Shul'ga, Yu. M. Photoreduction of graphite oxide nanosheets with vacuum ultraviolet radiation / Yu. M. Shul'ga, V. N. Vasilets, S. A. Baskakov, V. E. Muradyan, E. A. Skryleva, Yu. N. Parkhomenko // *High Energy Chemistry*. – 2012. – Vol. 46. – P. 117–121.
170. Samanta, K. Highly hydrophilic and insulating fluorinated reduced graphene oxide / K. Samanta, S. Some, Y. Kim, Y. Yoon, M. Min, S. M. Lee, Y. Parka, H. Lee // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – P. 8991-8993.
171. Beard, B. C. Cellulose nitrate as a binding energy reference in N(1s) XPS studies of nitrogen-containing organic molecules / B. C. Beard // *Applied Surface Science*. – 1990. – Vol. 45. – P. 221-227.
172. Brenner, K. In situ doping of graphene by exfoliation in a nitrogen ambient / K. Brenner, R. Murali // *Applied Physical Letters*. – 2011. – Vol. 98. – P. 113115.
173. Xu, S. A Molecular Understanding of the Gas-Phase Reduction and Doping of Graphene Oxide / S. Xu, J. Dong, L. Pan, X. Que, Y. Zheng, Y. Shi and X. Wang // *Nano Research*. – 2012. – Vol. 5. – P. 361-368.
174. Gridnev, A. A. Possible Mechanism of Thermal Reduction of Graphite Oxide / A. A. Gridnev, M. V. Gudkov, L. S. Bekhli, V. P. Mel'nikov // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2018. – Vol. 12. – P. 1008-1016.
175. Wei, D. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties / D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu // *Nano Letters*. – 2009. – Vol. 9. – P. 1752–1758.
176. Mott, N. F. The Anderson transition / N. F. Mott, M. Pepper, S. Pollitt, R. H. Wallis, C. J. Adkins // *Proceedings of the Royal Society A*. – 1975. – Vol. 345. – P. 169-205.
177. Khondaker, S. I. Two-dimensional hopping conductivity in a δ -doped GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$ heterostructure / S. I. Khondaker, I. S. Shlimak, J. T. Nicholls, M. Pepper, D. A. Ritchie // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59. – P. 4580.
178. Efros A. L. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems / A. L. Efros, B. I. Shklovskii // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1975. – Vol. 8. – P. L49.

179. Shklovskii B. I., Efros A. L. Variable-Range Hopping Conduction / In: Electronic Properties of Doped Semiconductors // Springer Series in Solid-State Sciences, Springer, Berlin, Heidelberg. – 1984. – Vol. 45.
180. Joung, D. Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp^2 fraction / D. Joung, S. I. Khondaker // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86. – P. 235423.
181. McIntosh, R. Improved electronic and magnetic properties of reduced graphene oxide films / R. McIntosh, M. A. Mamo, B. Jamieson, S. Roy, S. Bhattacharyya // Europhysics Letters. – 2012. – Vol. 97. – P. 3.
182. Lien, N. V. Crossovers in two-dimensional variable range hopping / N. V. Lien // Physics Letters A. – 1995. – Vol. 207. – P. 379-384.
183. Gandhiraman, R. P. X-ray Absorption Study of Graphene Oxide and Transition Metal Oxide Nanocomposites / R. P. Gandhiraman, D. Nordlund, C. Javier, J. E. Koehne, B. Chen, M. Meyyappan // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – P. 18706–18712.
184. Kirilenko, D. A. Measuring the height-to-height correlation function of corrugation in suspended graphene / D. A. Kirilenko, P. N. Brunkov // Ultramicroscopy. – 2016. – Vol. 165. – P. 1-7.
185. Liu, L. Insight into hydrogen bonds and characterization of interlayer spacing of hydrated graphene oxide / L. Liu, R. Zhang, Y. Liu, W. Tan, G. Zhu // Journal of Molecular Modeling. – 2018. – Vol. 24. – P. 137.
186. Kumar, P. V. The Impact of Functionalization on the Stability, Work Function, and Photoluminescence of Reduced Graphene Oxide / P. V. Kumar, M. Bernardi, J. C. Grossman // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7. – P. 1638–1645.
187. Moser, J. The environment of graphene probed by electrostatic force microscopy / J. Moser, A. Verdager, D. Jiménez, A. Barreiro, A. Bachtold // Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – P. 123507.
188. Joestten, M. D. Hydrogen Bonding / M. D. Joestten, L. J. Schaad // Marcel Dekker, New York. – 1974. – Vol. 2.
189. Ghaffar, A. Scalable graphene oxide membranes with tunable water channels and stability for ion rejection / A. Ghaffar, L. Zhang, X. Zhu, B. Chen // Environmental Science: Nano. – 2019. – Vol. 6. – P. 904-915.
190. Rieppo, L. Application of second derivative spectroscopy for increasing molecular specificity of fourier transform infrared spectroscopic imaging of articular cartilage / L.

- Rieppo, S. Saarakkala, T. Närhi, H. J. Helminen, J. S. Jurvelin, Rieppo // *Journal of Osteoarthritis and Cartilage*. – 2012. – Vol. 20. – P. 451-459.
191. Bianconi, A. Photoemission studies of graphite high-energy conduction-band and valenceband states using soft-x-ray synchrotron radiation excitation / A. Bianconi, S. B. M. Hagstrom, R. Z. Bachrach // *Physical Reviews B*. – 1977. – Vol. 16. – P. 5543.
192. Niessen, F. 30.4-nm He(II) photoelectron spectra of organic molecules. Part III. Oxo-compounds (C, H, O) / F. von Niessen, G. Bieri, L. Asbrink // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* – 1980. – Vol. 21. – P. 171-195.
193. Bowker, M. XPS, UPS and Thermal Desorption Studies of the Reactions of Formaldehyde and Formic Acid with the Cu(110) Surface / M. Bowker, R. J. Madix // *Surface Science*. – 1981. – Vol. 102. – P. 542-565.
194. Joyner, R., W. Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Adsorption and Catalytic Decomposition of Formic Acid by Copper, Nickel and Gold / R. W. Joyner, M. W. Roberts // *Proceedings of Royal Society Series A*. – 1976. – Vol. 350. – P. 107-126.
195. Hu, Y. Bandgap Engineering of Graphene Nanoribbons by Control over Structural Distortion / Y. Hu, P. Xie, M. De Corato, A. Ruini, S. Zhao, F. Meggendorfer, L. A. Straasø, L. Rondin, P. Simon, J. Li // *Journal of American Chemical Society*. – 2018. – Vol. 140. – P. 7803–7809.
196. San-Jose, P. Electronic structure of spontaneously strained graphene on hexagonal boron nitride / P. San-Jose, A. Gutiérrez-Rubio, M. Sturla, F. Guinea // *Physical Reviews B*. – 2014. – Vol. 90. – P. 115152.
197. Guo, L. Bandgap Tailoring and Synchronous Microdevices Patterning of Graphene Oxides / L. Guo, R.-Q. Shao, Y.-L. Zhang, H.-B. Jiang, X.-B. Li, S.-Y. Xie, B.-B. Xu, Q.-D. Chen, J.-F. Song, H.-B. Sun // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – P. 3594–3599.
198. Sharma, N. Investigation of bandgap alteration in graphene oxide with different reduction routes / N. Sharma, M. Arif, S. Monga, M. Shkir, Y. K. Mishra, A. Singh // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 513. – P. 145396.