

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии
наук

Центр физики наногетероструктур

Лаборатория диагностики материалов и структур твердотельной
электроники

Савельев Святослав Даниилович

Электронная структура и электрофизические свойства производных
графена модифицированных кислород-содержащими группами.

Научный доклад

Направление:

03.06.01 – физика и астрономия

Специальность:

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Санкт-Петербург
2025

Содержание

Общая характеристика работы	3
Введение	3
Основное содержание работы	8
1. Синтез производных графена, модифицированных заданным типом кислородсодержащих групп.....	8
1.2. Синтез гидроксильированного графена (Н-ху) и эпоксидированного (Е-ху) графена.....	9
1.3. Синтез карбоксилированного оксида графена (С-ху).....	9
1.4. Синтез восстановленного оксида графена (rGO)	10
2. Спектроскопические исследования синтезированных производных графена.....	10
2.1. Исследование Е-ху и Н-ху	10
2.2. Исследование состава С-ху графена	16
3. Исследование зонной структуры rGO, Е-ху и Н-ху графенов.....	22
4. Электрофизические и оптические свойства С-ху графена	32
Заключение	34
Список литературы	36

Общая характеристика работы

Введение

Графен, двумерная аллотропная модификация углерода, привлекает внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию электрофизических свойств, включая рекордную подвижность носителей заряда ($>200\,000\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) и наличие квантового эффекта Холла при комнатной температуре [1]. Однако отсутствие выраженной запрещенной зоны ограничивает его применение в устройствах, где требуется управление проводимостью через регулировку ширины щели. Одним из перспективных подходов к модификации электронной структуры графена является химическая функционализация его поверхности кислородсодержащими группами, такими как эпоксидные (-О-), гидроксильные (-ОН) и карбоксильные (-COOH). Эти группы не только локально изменяют гибридизацию углеродной решетки, но и создают новые энергетические состояния в валентной зоне, что открывает возможности для управления работой выхода и проводимостью материала [2].

Интерес к подобным модификациям обусловлен их практической значимостью. Например, эпоксидные группы, стабилизированные на базальной плоскости графена, выступают активными центрами в каталитических процессах восстановления кислорода [3], в то время как карбоксильные группы на краях нанопор обеспечивают ковалентное связывание биомолекул, таких как ДНК и аптамеры, что критически важно для разработки высокочувствительных биосенсоров [4]. Несмотря на прогресс в этой области, влияние конкретных кислородсодержащих групп на зонную структуру и транспорт носителей заряда в графене остается малоизученным и требует систематического анализа.

В рамках данной работы была установлена корреляция между параметрами функционализации графена, а именно типом и концентрацией

кислородсодержащих групп (-O-, -OH, -COOH), и параметрами электронной структуры материала, включая плотность электронных состояний (ПЭС) в валентной зоне, работу выхода, электропроводность и спектр оптического поглощения. Для достижения этой цели выполнен комплексный анализ экспериментальных данных, полученных методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской спектроскопии поглощения (РСП), инфракрасной (ИК) спектроскопии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), и др. Полученные экспериментальные результаты анализа ПЭС в валентной зоне сопоставлены с результатами расчетов электронной структуры методом теории функционала плотности.

На рисунке 1 представлено схематическое изображение графена, модифицированного кислородсодержащими группами: эпоксидные и гидроксильные группы преимущественно занимают базальную плоскость, тогда как карбоксильные группы локализованы на краях дефектов, таких как нанопоры, формирующиеся в процессе модификации [5, 6]. Пространственная локализация групп определяет их вклад в электронные свойства материала, что детально рассмотрено в рамках представленной работы.

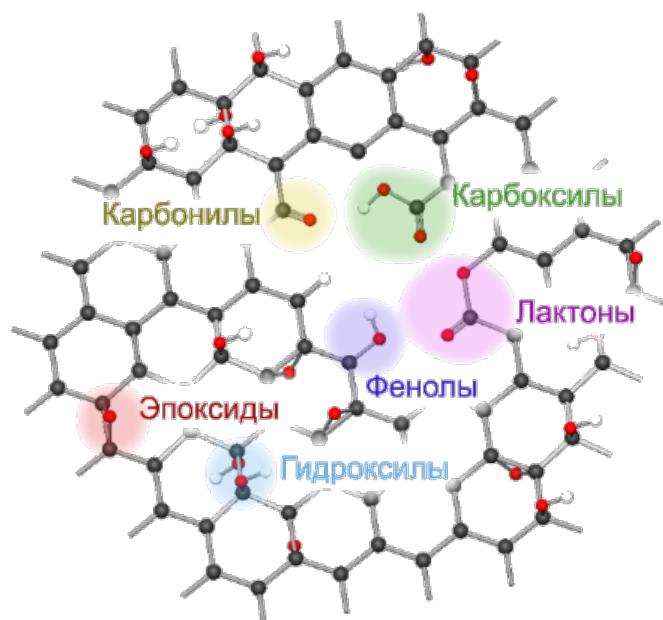


Рисунок 1 – Схематическое изображение графена, модифицированного различными кислородсодержащими группами: эпоксиды, гидроксилы, карбонилы, карбоксилы, фенолы и лактоны

Актуальность исследования Управление электронной структурой и свойствами графена через химическую функционализацию кислородсодержащими группами является одной из ключевых задач в современной технологии наноматериалов. Это обусловлено необходимостью создания материалов с заданными характеристиками для практических применений в микроэлектронике, системах запасаения и генерации энергии, разработке высокочувствительных сенсоров и эффективных катализаторов. Прогресс в данном направлении возможен только при формировании ясного и однозначного понимания в обозначенных вопросах взаимосвязи между стереохимической структурой производных графена и их физическими свойствами. Однако, несмотря на активные исследования в этом направлении в течение последних десяти лет, полученные данные и сформированные модели все еще не дают ясных ответов. Как итог, актуальной задачей является более глубокое и систематическое исследование изменений электронной структуры и электрофизических свойств графена, при переходе от одного к другому типу модифицирующих кислородсодержащих групп, открывая новые возможности в дизайне и получении функциональных наноматериалов

Объектом исследования являются производные графена, модифицированные кислородсодержащими группами, включающие в себя:

1. эпоксицированный графен (Е-ху) с доминированием эпоксидных групп на базальной плоскости;
2. гидроксильцированный графен (Н-ху) с преобладанием гидроксильных групп на базальной плоскости;
3. карбоксильцированный (С-ху) с краевыми карбоксильными группами;
4. восстановленный оксид графена (rGO) с нанопорами.

Предметом исследования является влияние типа и концентрации кислородных групп на электронную структуру (ПЭС в валентной зоне, работа выхода), электрофизические (проводимость) и оптические (спектр поглощения в видимом и ближнем УФ диапазоне длин волн) свойства графена.

Цель исследования заключается в установлении однозначной связи между модификацией графена кислородсодержащими группами и изменением его электронной структуры, электрофизических и оптических свойств.

В рамках выполнения исследований были решены **следующие задачи**:

1. Формирование методов получения производных графена с контролируемым содержанием эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп методами жидкофазной химии.
2. Анализ состава функциональных групп методами РФЭС, РСП, ИК спектроскопии, а также твердотельного ядерного магнитного резонанса (ЯМР)
3. Изучение наноструктуры полученных производных графена на основе ПЭМ изображений
4. Исследование электронной структуры полученных материалов методами фотоэлектронной спектроскопии
5. Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов теории функционала плотности для верификации механизмов влияния групп на плотность электронных состояний.
6. Анализ электрофизических и оптических свойств полученных производных графена.

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

1. Впервые проведен сравнительный анализ вклада эпоксидных, гидроксильных и карбоксильных групп в формирование локализованных электронных состояний в валентной зоне на основе данных РФЭС.

2. Выявлена роль гидроксильных групп в снижении проводимости графена, несмотря их меньший электроноакцепторный потенциал по сравнению с эпоксидными группами.
3. Установлено, что краевая функционализация карбоксильными группами в сочетании с нанопорами обеспечивает баланс между проводимостью и реакционной способностью, недостижимый для других модификаций.

Апробация работы и публикации Результаты проведенных исследований были представлены на следующих конференциях: 7ая международная школа-конференция "Saint-Petersburg OPEN 2020" по Оптоэлектронике, Фотонике, Нано- и Нанобиотехнологиям, ACNS'2021 15th International Conference Advanced Carbon NanoStructures, International Conference on Low-dimensional materials: theory, modeling, experiment (LDM2021), IV Байкальский Материаловедческий Форум (БМФ 2022), Четвертая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D КРИСТАЛЛ»

Материалы научного доклада опубликованы в 2 научных статьях в рецензируемых журналах:

1. Rabchinskii, M. K. Manifesting Epoxide and Hydroxyl Groups in XPS Spectra and Valence Band of Graphene Derivatives / M. K. Rabchinskii, V. V. Shnitov, M. Brzhezinskaya, M. V. Baidakova, D. Yu. Stolyarova, S. A. Ryzhkov, S. D. Saveliev, A. V. Shvidchenko, D. Yu. Nefedov, A. O. Antonenko, S. V. Pavlov, V. A. Kislenko, S. A. Kislenko, P. N. Brunkov // Nanomaterials. – 2023. – Vol.13. – P.23
2. Rabchinskii, M. K. Guiding graphene derivatization for covalent immobilization of aptamers / M. K. Rabchinskii, S. A. Ryzhkov, N. A. Besedina, M. Brzhezinskaya, M. N. Malkov, D. Yu. Stolyarova, A. F. Arutyunyan, N. S. Struchkov, S. D. Saveliev, I. D. Diankin, D. A. Kirilenko, S. I. Pavlov, D. V. Potorochin, F. Roth, M. V. Gudkov, A. A. Gulin, P. Cai, Z. Liu, A. V. Golovin, P. N. Brunkov // Carbon. – 2022. – Vol. 196. – P. 264–279.

Основное содержание работы

1. Синтез производных графена, модифицированных заданным типом кислородсодержащих групп

1.1. Синтез оксида графена (ОГ)

В качестве стартового материала для всех синтезов использовался оксид графена (ОГ). Синтез ОГ проводился по модифицированному методу Хаммерса. В качестве исходного материала использовался чешуйчатый графит, который подвергался окислению в смеси концентрированной серной кислоты (H_2SO_4 , 93%) и перманганата калия (KMnO_4) при строго контролируемой температуре. Процесс включал ступенчатое добавление окислителя: первоначально реакционная смесь охлаждалась до 5–7 °С в ледяной бане, после чего порции KMnO_4 вводились с интервалом 30 минут для минимизации побочных реакций. На завершающем этапе смесь нагревалась до 38–40 °С и выдерживалась в течение 2 часов до образования густой пасты оливкового оттенка.

Критическим аспектом синтеза являлось отсутствие ультразвуковой обработки на всех этапах, что позволило сохранить латеральные размеры пластин ОГ в диапазоне 10–100 мкм. После завершения окисления продукт промывали 2.5 % раствором соляной кислоты (HCl) для удаления ионов Mn^{2+} и сульфатов, а затем многократно центрифугировали (3500 g, 20 мин) с деионизированной водой до достижения нейтрального pH (pH = 7). Полученный ОГ характеризовался соотношением углерода к кислороду (C/O $\approx$ 2.0) по данным РФЭС, с доминированием эпоксидных (C-O-C, 286.5 эВ) и гидроксильных групп (C-OH, 285.8 эВ).

1.2. Синтез гидроксированного графена (Н-ху) и эпоксидированного (Е-ху) графена

Н-ху графен синтезировали путём жидкофазной модификации оксида графена в щелочной среде. Для этого водную суспензию ОГ с концентрацией 0.1 мас.% смешивали с раствором NaOH до достижения $\text{pH} = 8.5$. Полученную реакционную смесь нагревали до 50 °С и выдерживали при указанной температуре при постоянном перемешивании в течение 48 часов, что способствовало трансформации основной части эпоксидных групп в гидроксильные. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и тщательно промывали методом центрифугирования, повторяя процедуру пять раз с дистиллированной водой для удаления остаточных реагентов и побочных продуктов.

Е-ху графен получали аналогичным методом, но с заменой водной среды на диметилсульфоксид (ДМСО). Суспензию ОГ последовательно промывали ДМСО для полного удаления воды, после чего обрабатывали 0.05 М HCl при 50 °С в течение 48 часов. Этот подход позволил стабилизировать эпоксидные группы на поверхности графена. По окончании реакции смесь охлаждали и промывали этанолом, чтобы исключить остатки ДМСО.

1.3. Синтез карбоксилированного оксида графена (С-ху)

Для получения С-ху графена использовали модифицированный метод жидкофазного окисления ОГ в щелочной среде. В политетрафторэтиленовый реактор заливали 40 мл водной суспензии ОГ концентрацией 0.3 мас.%, после чего последовательно добавляли 15 мл 60 %-ного водного раствора KOH (Merck, США) и 15 мл 35 %-ного раствора H_2O_2 (Merck, США). Смешивание реагентов сопровождалось повышением pH суспензии с 3.5 до 9.0, что контролировалось с помощью pH-метра Fisher Scientific Accumet Basic AB15 (Thermo Fisher Scientific, США).

Полученную реакционную смесь нагревали до 80°C и выдерживали при этой температуре в течение 20 часов при постоянном перемешивании

магнитной мешалкой. По завершении реакции суспензию охлаждали до комнатной температуры и подвергали ступенчатой очистке. На первом этапе смесь центрифугировали при 18200 g в течение 12 минут с использованием центрифуги Sigma S-16 (Германия). Осадок промывали 30 мл дистиллированной воды, а процедуру центрифугирования повторяли четыре раза для полного удаления остаточных реагентов и побочных продуктов. Конечный pH суспензии С-ху составлял 5.0.

Данный протокол позволяет получать материал с контролируемой степенью функционализации и пористой структурой, что критически важно для применений в биосенсорике и катализе.

1.4. Синтез восстановленного оксида графена (rGO)

rGO использовали в качестве модельного объекта сравнения, соответствующего немодифицированному графену. Синтез осуществляли термическим отжигом ОГ в условиях высокого вакуума (10^{-9} Торр). Образцы нагревали до 600 °C, выдерживая температуру в течение 1.5 часов после достижения заданного значения. Этот процесс привёл к удалению большей части кислородных групп, сохранив при этом каркасную структуру графена.

2. Спектроскопические исследования синтезированных производных графена

2.1. Исследование E-ху и H-ху

Спектры ИК-поглощения E-ху графена и H-ху графена представлены на Рисунке 2а и демонстрируют характерные полосы, соответствующие колебательным модам кислородсодержащих функциональных групп. В частности, в обоих спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области 3000–3700 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями О–Н связей в гидроксильных группах, карбоксилах и адсорбированных молекулах воды. Интенсивная узкая полоса при 1620 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекул воды, что указывает на их значительное количество в

материалах, особенно в Н-ху графене. Это согласуется с повышенной гидрофильностью Н-ху, обусловленной высокой концентрацией поверхностных гидроксильных (-ОН) групп. Ключевые различия между спектрами Е-ху и Н-ху проявляются в областях, соответствующих специфическим функциональным группам:

- **Эпоксидные группы (-О-):** Полоса при 1225 см^{-1} , характерная для валентных колебаний С-О-С, выражена преимущественно в спектре Е-ху графена.
- **Гидроксильные группы (-ОН):** Полосы при 1105 см^{-1} и 1365 см^{-1} , отвечающие колебаниям С-ОН на базальной плоскости, доминируют в спектре Н-ху графена.
- **Карбоксильные группы (-COOH):** Полоса при 1720 см^{-1} , наблюдаемая в обоих материалах, свидетельствует о наличии краевых карбоксилов, однако её интенсивность незначительна, что подтверждает направленный характер синтеза.

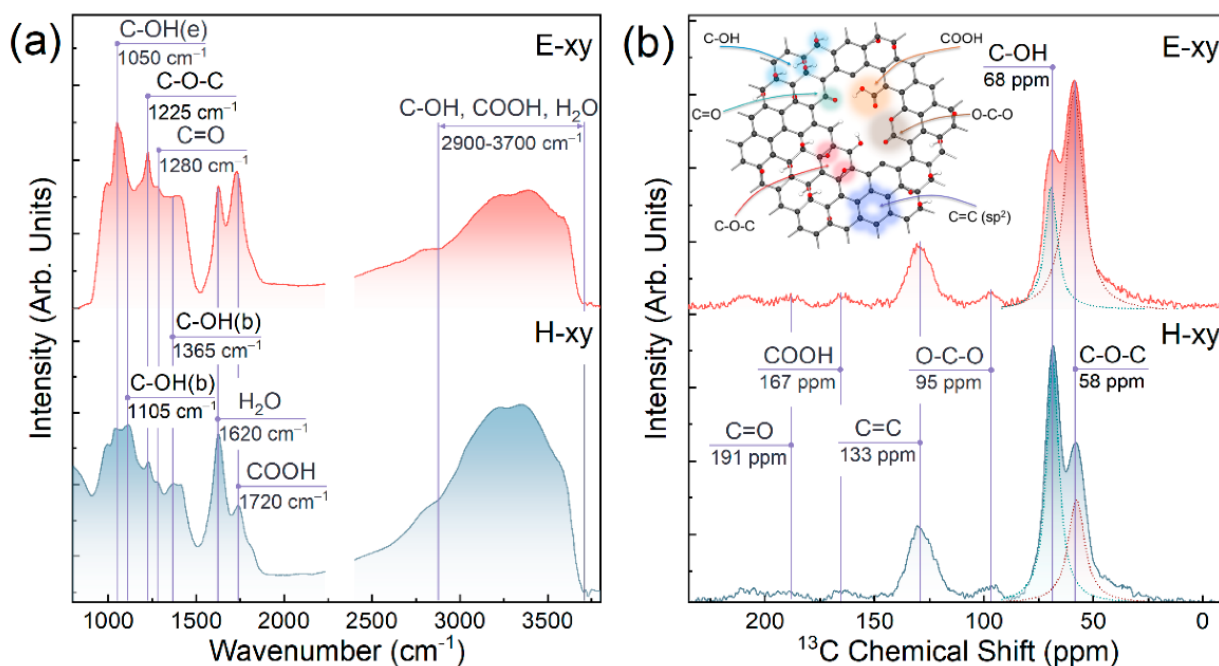


Рисунок 2 – (а) ИК-спектры поглощения Е-ху графена (сверху) и Н-ху графена (снизу); (б) твердотельный ЯМР ^{13}C спектр Е-ху графена (сверху) и Н-ху графена (снизу)

Для подтверждения результатов ИК-спектроскопии полученные материалы были далее исследованы методом твердотельного ^{13}C ЯМР. Полученные спектры представлены на рисунке 26. Спектры Е-ху графена и Н-ху графена содержат сигналы, соответствующие различным функциональным группам: эпоксидные группы ($\delta = 58$ ppm), гидроксильные группы ($\delta = 68$ ppm), лактоны и лактолы, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ ($\delta = 95$ ppm), карбоксильные группы ($\delta = 167$ ppm) и карбонильные группы ($\delta = 191$ ppm). Кроме того, также наблюдается сигнал от углеродных атомов в sp^2 -гибридизованном состоянии с значением химического сдвига $\delta = 133$ ppm.

Как можно видеть, в случае Е-ху графена доминирующим является пик эпоксидных групп, тогда как в случае Н-ху наблюдается обратная ситуация – максимальной интенсивностью обладает пик гидроксильных групп. Проведенный полу-количественный анализ спектров методом фитинга Лоренцевскими позволил определить, что в случае Е-ху (эпоксидированного) графена доля эпоксидных групп составила 68%, гидроксильных — 32%. В то же время, в случае Н-ху (гидроксильного) данные значения составили 27% и 73%, соответственно. Таким образом, результаты ИК и ЯМР спектроскопии демонстрируют успешный синтез производных графена с доминированием эпоксидной или гидроксильной группы.

Для более детального анализа состава функциональных групп в Е-ху графене и Н-ху графене синтезированные материалы также были исследованы методом РФЭС. Обзорные спектры материалов (рисунок 3а) демонстрируют доминирование сигналов $\text{C } 1s$ и $\text{O } 1s$ с энергиями связи 284.7 эВ и 532.5 эВ соответственно, что подтверждает высокую степень функционализации графена кислородсодержащими группами в обеих производных. Слабо выраженные пики при 168.2 эВ ($\text{S } 2p$) и 400.1 эВ ($\text{N } 1s$) соответствуют остаточным (содержание < 0.2 ат.%) примесям сульфат-ионов и нитратов, оставшихся после синтеза ОГ. Несмотря на свое присутствие, данные примеси не оказывают значимого влияния на электронную структуру

и свойства производных графена вследствие их низкой концентрации и слабого взаимодействия с графеновой матрицей в результате физсорбции.

Проведенная деконволюция спектров C 1s (рисунок 3б) позволила выявить ключевые различия в распределении функциональных групп в синтезированных производных. Во всех образцах наблюдается асимметричный пик при 284.6 эВ, соответствующий π -сопряженным sp^2 -гибридизированным атомам углерода не окисленной решетки графена. Интенсивность этого пика снижается в ряду $rGO > E\text{-}xy > H\text{-}xy$, отражая нарушение π -сопряжения графена вследствие модификации его базальной плоскости функциональными группами. Пики при 288.2 эВ и 288.9 эВ, соответствующие краевым карбоксильным (-COOH) и карбонильным (C=O) группам, демонстрируют схожую низкую интенсивность для обоих материалов, соответствующую относительному содержанию в $\sim 2\text{--}3$ ат.% что указывает на их незначительную роль в влиянии на электронную структуру и свойства материалов

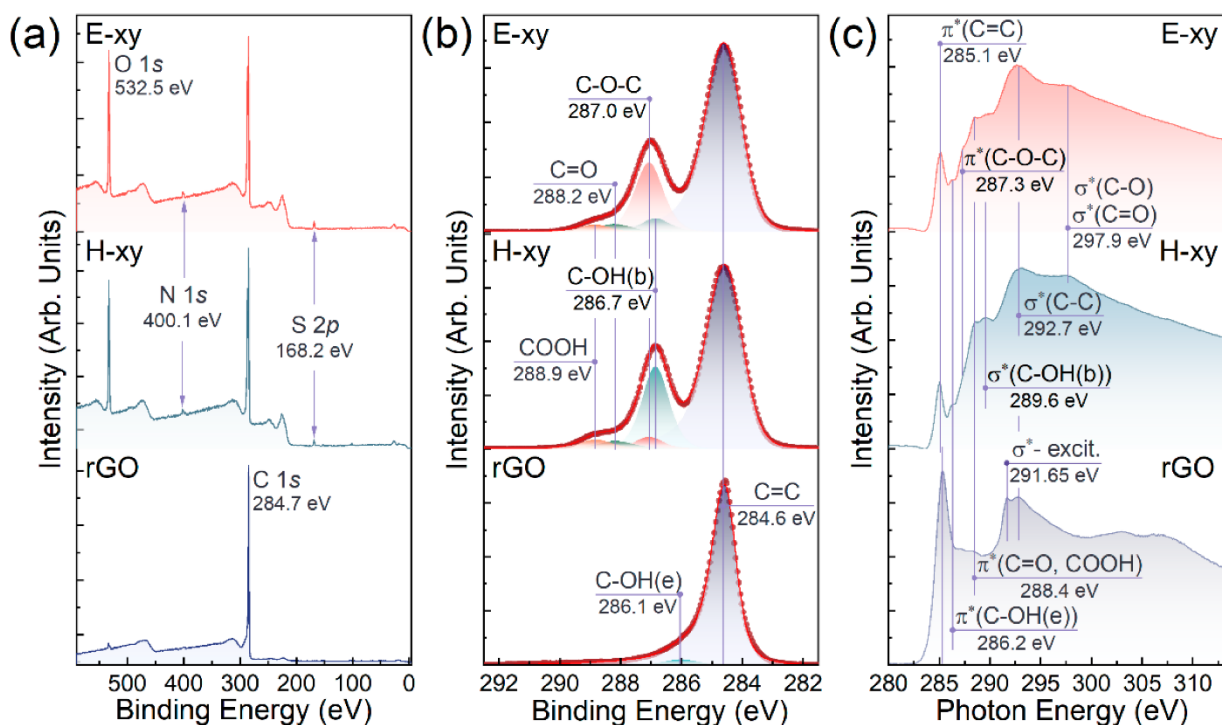


Рисунок 3 –а) обзорные РФЭС спектры; б) РФЭС Спектры высокого разрешения C 1s линии; в) Спектры рентгеновского поглощения вблизи углеродного края, E-xy графена (сверху), H-xy графена (посередине) и rGO (внизу)

Наиболее значимые различия проявляются в области энергий связи 286–287 эВ, где расположены сигналы эпоксидных и гидроксильных групп. Из-за близости их энергий связи (различие менее 0.3 эВ) и широких профилей пиков (полуширина >1.0 эВ) вклад этих групп обычно моделируется одним контуром. Однако смещение положения максимума спектра с 287.0 эВ для Е-ху графена до 286.7 эВ для Н-ху графена, а также ранее полученные данные ИК и ЯМР спектроскопии позволили впервые выделить индивидуальный пик эпоксидных групп и гидроксильных групп. Количественный анализ интегральной интенсивности выделенных пиков (Таблица 1) показал, что в Е-ху доля эпоксидных групп составляет 19.5 ат.%, а гидроксильных в Н-ху графене 21.7 ат.%. Соотношение относительных концентраций эпоксидных и гидроксильных групп составило 70:30 для Е-ху графена и 29:71 для Н-ху графена, что хорошо согласуется с результатами ЯМР-спектроскопии.

Таблица 1. Относительная концентрация кислородных групп в Е-ху и Н-ху по данным РФЭС.

Группа	Е-ху графен (ат.%)	Н-ху графен (ат.%)
Эпоксидная (-О-)	19.5	3.2
Гидроксильная (-ОН)	3.7	21.7
Карбоксильная (-COOH)	2.0	2.5
Карбонильная (C=O)	2.4	2.8

Важно отметить, что несмотря на различие в содержании базальных кислородных групп, концентрации краевых карбоксильных и карбонильных групп остаются сопоставимыми для обоих материалов. Это приводит к нивелированию их вклада в спектры валентной зоны из-за перекрытия

широких пиков, связанных с кислородными 2p-орбиталями. Основные различия в ПЭС валентной зоны Е-ху графена и Н-ху графена, при наличии, будут обусловлены именно вкладом эпоксидных и гидроксильных групп

Полученные результаты РФЭС были также подтверждены анализом спектров поглощения вблизи углеродного края эпоксидированного (Е-ху) и гидроксидированного (Н-ху), представленных на рисунке 3с. Для всех материалов характерно наличие выраженного π^* -резонанса в области 285.1–285.3 эВ, обусловленного электронными переходами в С=С связях доменов sp^2 -гибридизированного углерода. В то же время, ключевые различия между материалами проявляются в высокоэнергетической области спектров, что отражает влияние функциональных групп на электронные состояния. В случае восстановленного графена (rGO) спектр характеризуется наличием резкого сигнала при 291.65 эВ, соответствующего σ^* -экситону. Этот резонанс возникает только в достаточно крупных sp^2 -доменах (более пяти периодов кристаллической решетки), обладающих высокой степенью π -сопряжения. Отсутствие данного пика в спектрах Е-ху и Н-ху указывает на равномерную модификацию базальной плоскости кислородсодержащими группами, которые нарушают дальний порядок графеновой решетки.

В свою очередь, на спектрах Е-ху и Н-ху присутствуют дополнительные характерные π и σ резонансы: вблизи энергий 286.2 эВ, который соответствует π^* -переходам в С–О связях краевых гидроксильных групп (фенолах), а также резонанс при 288.4 эВ, связанный с π^* -переходами в С=О связях карбониллов и карбоксиллов. Наиболее значимые различия наблюдаются в области 287–290 эВ. В спектре Е-ху графена наблюдается появление пика при 287.3 эВ, который отсутствует в других исследуемых производных и может быть интерпретирован как π -резонанс электронных переходов в эпоксидных группах (С–О–С). Хотя некоторые исследования связывают подобные сигналы с σ -резонансом электронных переходов в С–Н связях, ранее рассмотренные результаты ИК-спектроскопии исключают их

присутствие в Е-ху графене – не наблюдаются характеристические полосы колебательных мод в области 2750–2900 см⁻¹.

С другой стороны, в случае Н-ху графена напротив обнаруживается пик с максимумом вблизи энергии 289.6 эВ, природа которого долгое время оставалась предметом дискуссий. Ряд авторов предполагали его связь с электронными переходами в карбоксильных группах или ридберговскими состояниями карбонильных групп, однако отсутствие корреляции с концентрацией данных функциональных групп по данным РФЭС и ЯМР, а также исчезновение сигнала при удалении базальных групп, в случае образца rGO, позволили идентифицировать его как σ^* -резонанс гидроксильных групп (-OH) на базальной плоскости.

Таким образом, анализ рентгеновских спектров поглощения подтверждает доминирование той или иной группы в Е-ху и Н-ху графенах. Более того, впервые удалось однозначно выделить резонансы, соответствующие данным функциональным группам на графене: π^* -резонанс вблизи 287.3 эВ, соответствующий электронным переходам в эпоксидных группах, и σ^* -резонанс при 289.6 эВ, обусловленный переходами в О–Н связях гидроксильной группы. Одновременно с этим, отсутствие σ^* -экситона в функционализированных материалах подчеркивает критическую роль кислородных групп в нарушении проводящей сети графена. Эти результаты также объясняют различия в электрофизических свойствах материалов. Например, доминирование σ^* -резонанса в Н-ху коррелирует с его пониженной проводимостью по сравнению с Е-ху, где сохраняются большее количество фрагментов π -сопряженной графеновой решетки sp^2 -гибридизованных атомов углерода.

2.2. *Исследование состава С-ху графена*

Исследование состава функциональных групп синтезированного С-ху (карбоксилированного) графена методами ИК и РФЭС-спектроскопии также позволили выявить ключевые изменения в структуре материала в результате

проведенной модификации. На рисунке 4 представлены ИК спектры ОГ (GO) и С-ху графена. В случае ОГ, как и для Е-ху и Н-ху графенов, наблюдается ряд полос поглощения, связанных с различными функциональными группами: 1220 см^{-1} (эпоксидные группы), $1365\text{--}1415\text{ см}^{-1}$ (карбонильные группы) и 1720 см^{-1} (карбоксильные группы), интенсивная полоса в области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям О–Н-связей, вносящим вклад от гидроксильных групп, карбоксилов и межслоевых молекул воды, а также пик вблизи 972 см^{-1} , относимый к колебаниям связей в лактолах и иных эфирных группах, локализованных на краях графеновых частиц.

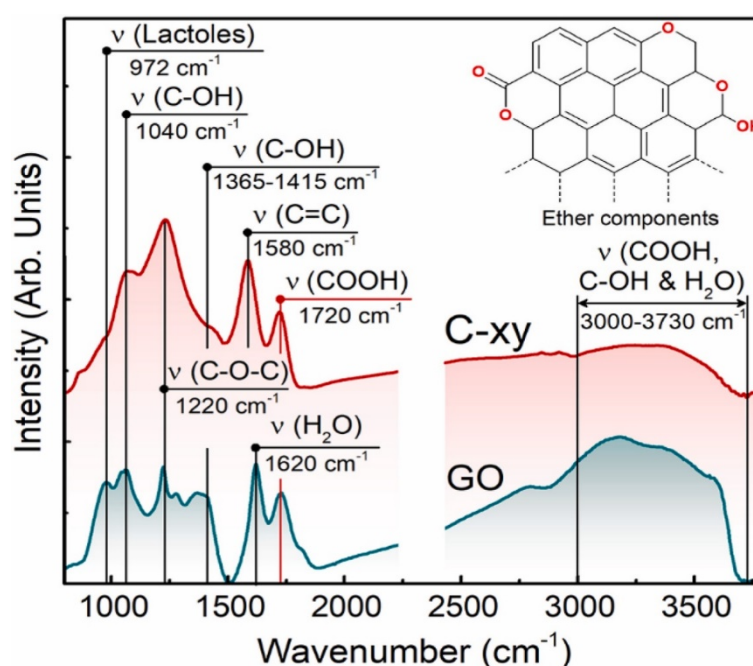


Рисунок 4 – ИК- спектры карбоксилированного (С-ху) графена и оксида графена (GO)

В результате карбоксилирования спектральная картина поглощения претерпевает значительные изменения. Наблюдается уменьшение интенсивности полос в областях $850\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о частичном восстановлении ОГ с устранением части кислородных групп (а именно, эпоксидов и гидроксидов) с базальной

плоскости. Одновременно с этим в спектре С-ху появляется выраженная полоса поглощения при 1580 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям С=С-связей в sp^2 -доменах. Появление данной спектральной особенности указывает на частичное восстановление π -сопряженной сети графена.

В то же время, полосы поглощения вблизи 1040 см^{-1} и 1720 см^{-1} , соответствующие присутствию карбоксильных групп, сохраняют свою интенсивность. Это подтверждает успешное совмещение процессов восстановления и карбоксилирования в результате применения разработанной методики жидкофазной модификации. Кроме того, также наблюдается увеличение ширины и интенсивности спектральной полосы вблизи 1220 см^{-1} . Классически, данный пик соотносят с эпоксидными группами, которые, однако, крайне нестабильны и удаляются с поверхности графена в процессе проведенной модификации в первую очередь, приводя к отсутствию спектрального сигнала в данной области волновых чисел. Рост же интенсивности данной спектральной особенности может быть объяснен образованием эфиров – простые эфиры, лактоны, лактолы – на краях графеновых слоев в результате межмолекулярного взаимодействия соседних гидроксильных и карбоксильных групп. Подобные группы, в отличие от эпоксидов, располагаются в плоскости углеродной решетки и обладают высокой стабильностью. Их валентные колебания попадают в диапазон $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, преимущественно около $1220\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, что приводит к перекрыванию полос и наблюдаемому формированию широкого пика в спектре.

Таким образом, ИК-спектроскопия не только подтвердила эффективность карбоксилирования ОГ, но и выявила комплексный характер химических превращений, включая восстановление π -сети, сохранение краевых карбоксилов и формирование стабильных эфирных структур. Эти данные согласуются с результатами последующих исследований методом РФЭС. На рисунке 5а представлены обзорные РФЭС спектры для ОГ (GO) и С-ху графена, которые, как и в случае Е-ху графена и Н-ху графена

демонстрируют наличие характерных сигналов: доминирующих пиков С 1s (284.7 эВ) и О 1s (532.1 эВ), а также низкоинтенсивных линий серы (S 2p, 168.1 эВ) и азота (N 1s, 400.0 эВ), соответствующих следовым количествам данных элементов, оставшихся после синтеза ОГ.

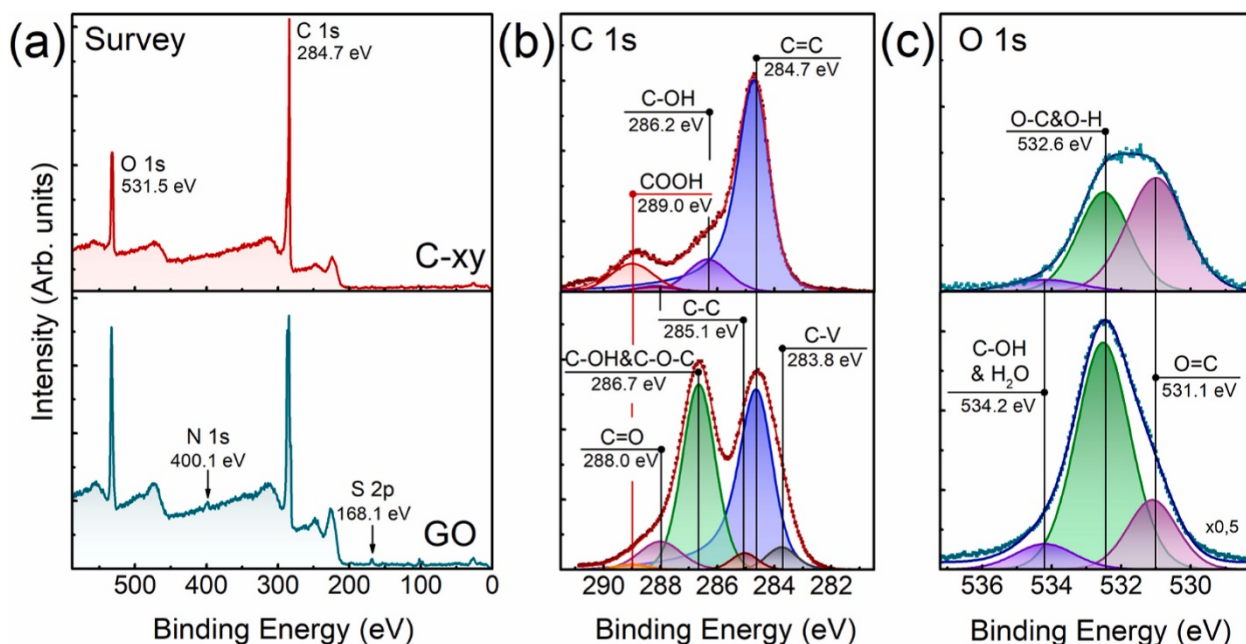


Рисунок 5 – а) Обзорные спектры РФЭС; спектры высокого разрешения основной линии б) углерода С 1s и в) кислорода О 1s, карбоксилированного (С-ху, сверху) и исходного оксида графена (GO, снизу)

Анализ спектров высокого разрешения С 1s позволил выявить значительные изменения после карбоксилирования (рисунок 5b). Интенсивность пиков, соответствующих гидроксильным и эпоксидным группам (C–OH/C–O–C, 286.7 эВ) и карбонилам (C=O, 288.1 эВ), резко снизилась, что подтвердило частичное восстановление ОГ. В то же время интегральная интенсивность пика карбоксильных групп (COOH, 289.0 эВ) значительно увеличилась. Анализ относительного содержания карбоксильных групп показал, что этому соответствует увеличение концентрации карбоксильных групп более чем в пять раз — с 2.02 ат.% в исходном ОГ до 11.14 ат.% в С-ху. Таким образом, результаты РФЭС однозначно указывают на успешную модификацию графена карбоксильными группами в результате синтеза С-ху графена.

В то же время, важно отметить, что несмотря на удаление иных кислородсодержащих групп, кроме карбоксилов, общее соотношение C/O возросло лишь с 2.07 до 2.86, что значительно ниже значений для типичного восстановленного ОГ (10–30). Это противоречие объясняется двумя факторами:

- карбоксильные группы содержат два атома кислорода, что даже при их высокой концентрации ограничивает снижение общего содержания кислорода;
- эфирные группы, образовавшиеся на краях графеновых слоёв, вносят вклад в пик COOH из-за схожего химического сдвига, что затрудняет их разделение при деконволюции спектров.

Деконволюция спектров высокого разрешения O 1s линии, представленных на рисунке 5с, дополнительно подтвердила обозначенные изменения в составе функциональных групп при переходе от ОГ к С-ху графену. Интенсивность пика, соответствующего одинарным связям O-C в гидроксилах и эпоксидах (532.6 эВ), значительно снизилась, тогда как вклад двойных связей O=C (531.1 эВ) стал доминирующим. Эти изменения отражают снижение количества гидроксильных и эпоксидных групп с одновременным увеличением концентрации карбоксильных. Ослабление спектральной особенности C-OH/H₂O (534.2 эВ) связано с уменьшением количества адсорбированной воды, что согласуется с данными ИК-спектроскопии: исчезновение полос поглощения при 1620 см⁻¹ и 3000–3700 см⁻¹ подтверждает повышенную гидрофобность С-ху по сравнению с ОГ.

Важным аспектом также является наблюдаемое восстановление π -сопряжённой сети графена. Исчезновение пиков C-V (283.9 эВ) и C-C (285.1 эВ), соответствующих дефектам решётки (вакансиям, деформациям Стоуна-Уэйлса), свидетельствует об устранении структурных нарушений. Одновременный рост относительной интенсивности пика C=C (284.7 эВ) подтверждает формирование протяжённых sp²-доменов, что согласуется с появлением характерной полосы 1580 см⁻¹ в ИК-спектрах.

Результаты РСП предоставили дополнительные доказательства изменений в составе и структуре графена при карбоксилировании ОГ. На спектре рентгеновского поглощения С-ху, представленном на рисунке 6а, чётко проявился дублет при 297.0 и 299.6 эВ, соответствующий следам ионов калия, заместивших водород в карбоксильных группах в ходе синтеза. Это подтверждает сохранение кислотных свойств материала.

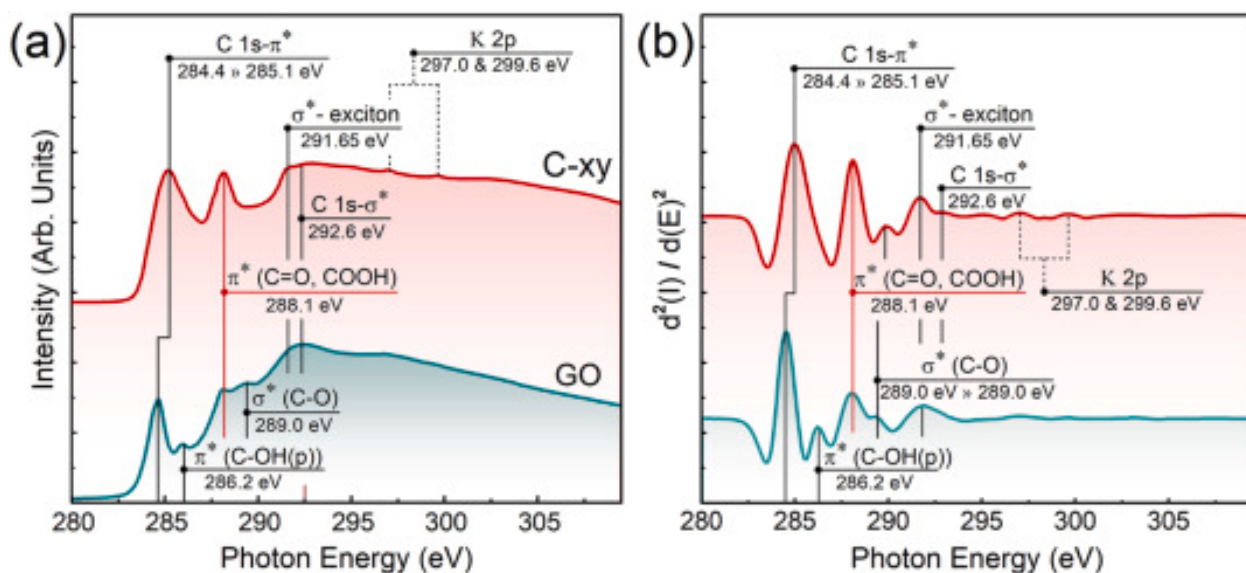


Рисунок 6 – Спектры рентгеновского поглощения вблизи углеродного края а) до и б) после двойного дифференцирования для исходного оксида графена (GO) и карбоксилированного (С-ху) графена

Кроме того, резонанс σ^* -экситона при 291.65 эВ, маскируемый в исходном ОГ широким σ^* -резонансом (292.6 эВ), стал различимым после карбоксилирования, что указывает на восстановление упорядоченной π -сети. Также можно выделить следующие ключевые изменения в спектрах рентгеновского поглощения:

1. **Резонанс $\pi^*(C=O)$:** Интенсивность пика при 288.1 эВ, соответствующего переходам в двойных связях C=O карбоксилов и карбониллов, резко возросла, что согласуется с данными РФЭС о высокой концентрации карбоксильных групп.

2. **Резонанс $\pi^*(C=C)$:** Резонанс sp^2 -гибридизированного углерода сместился с 284.7 эВ (GO) до 285.1 эВ (С-ху), одновременно увеличив свою интенсивность. Это отражает восстановление протяжённой π -сопряжённой сети, однако уширение пика свидетельствует о наличии доменов с широким разбросом размеров.
3. **Резонанс $\pi^*(C-OH)$:** Пик при 286.2 эВ, связанный с краевыми гидроксильными группами (фенолами), значительно ослаб и слился с $\pi^*(C=C)$, что подтверждает их замещение карбоксилатами.

Интересным наблюдением стало поведение пика при 289.0 эВ в спектре ОГ, природа которого остаётся дискуссионной. Его ослабление и смещение в область больших энергий, до 289.9 эВ в случае С-ху графена (рисунок 6b) интерпретируется как результат устранения гидроксидов на базальной плоскости графена и образования эфирных групп, что согласуется с данными ИК-спектроскопии и РФЭС.

Таким образом, комплексный анализ синтезированных материалов методами РФЭС, РСП, ИК и ЯМР спектроскопии позволило однозначно установить изменения в составе кислородсодержащих групп в результате проведенных реакций модификации оксида графена с подтвержденным получением Е-ху (эпоксидированного), Н-ху (гидроксидированного) и С-ху (карбоксидированного) графенов. Более того, комплексный подход с использованием комбинации обозначенных методов позволил в случае РФЭС и РСП выявить характерные спектральные особенности, соответствующие рассматриваемым функциональным группам, которые или были ранее не известны, или их интерпретация была дискуссионной.

3. Исследование зонной структуры rGO, Е-ху и Н-ху графенов

Для выявления влияния кислородсодержащих функциональных групп на электронную структуру методом фотоэлектронной спектроскопии были проведены исследования валентной зоны синтезированных производных графена. Фотоэлектронные спектры валентной зоны были получены с

использованием синхротронного излучения, энергия возбуждения 130 эВ и представлены на рисунке 7а. Для всех трех полученных спектров были также получены вторые производные, что позволило существенно уточнить положение спектральных особенностей, которые лишь слегка различимы в исходных полученных спектрах ПЭС Е-ху графена и Н-ху графена (рисунок 7б). Разрешенные особенности были обозначены буквами (А, В, С, ... и т.д.), порядок которых соответствует направлению увеличения энергий связи. Только два пика, один из которых располагается вблизи энергии связи ~ 31 эВ и виден во всех трех спектрах, и второй с энергией связи 3,2 эВ, выявленный только в спектре образца rGO, были помечены отдельным образом. Первый из них, обозначенный как Na 2p, соответствует следовым количествам ионов натрия, адсорбированных на исследуемых производных графена. В свою очередь, второй связан с критической точкой зонной структуры графена и обсужден далее.

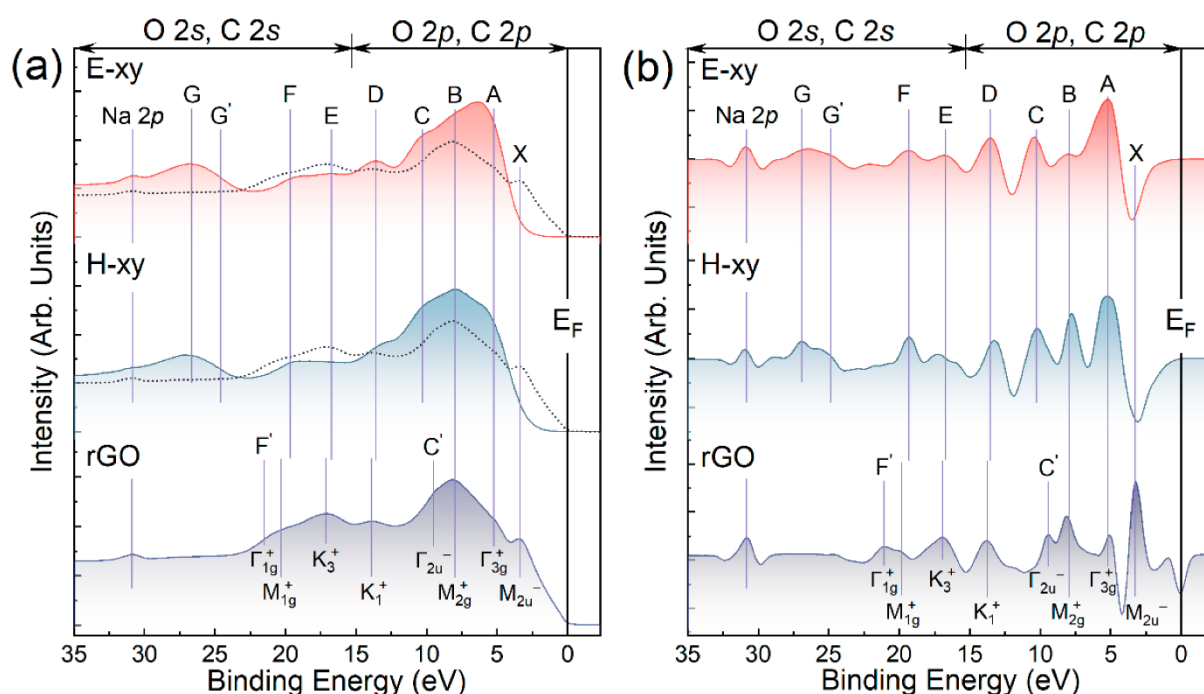


Рисунок 7 – а) Исходные спектры и б) производные второго порядка фотоэлектронных спектров валентной зоны, полученные для Е-ху графена, Н-ху графена и rGO

Учитывая высокую степень восстановления образца rGO, т.е. соответствие его электронной структуры графену, все выделенные особенности ПЭС в валентной зоне связан с критическими точками электронной зонной структуры графена, связанными с локальными максимумами ПЭС графеновой решетки, которые расположены в точках высокой симметрии (Г, М и К) его гексагональной зоны Бриллюэна. Таким образом, сравнительный анализ этого спектра со спектрами Е-ху графена и Н-ху графена позволяет классифицировать спектральные особенности, связанные с исходной графеновой сеткой и введенными эпоксидными и гидроксильными группами.

Соответственно, особенности Х и F' фотоэлектронного спектра ВЗ rGO, отсутствующие в спектрах как Е-ху графена, так и Н-ху графена, связаны с наивысшей и наинизшей критическими точками зонной структуры графена, а именно M_{2u}^- и Γ_{1g}^+ или Q_{2u}^- соответственно. Набор других спектральных особенностей, а именно А (энергия связи (ЭС) ~ 5.0 эВ), В (ЭС ~ 7.8 эВ), D (ЭС ~ 13.5 эВ), Е (ЭС ~ 17.0 эВ) и F (ЭС ~ 19.3 эВ), оказываются разрешены во всех трех спектрах, что предполагает их возможную двойственную природу. В частности, эти спектральные полосы, вероятно, включают как состояния π -сопряженных атомов углерода, образующих домены максимумов ПЭС чистого графена, так и молекулярные состояния эпоксидных и гидроксильных групп, то есть энергетические уровни молекулярных орбиталей (МО), образованных при ковалентном связывании атомов углерода и кислорода. Напротив, особенности С, G' и G с энергиями связи 10.6 эВ, 24.7 эВ и 26.9 эВ соответственно отсутствуют в спектре валентной зоны rGO и проявляются только в спектрах Е-ху графена и Н-ху графена. Следовательно, их можно однозначно идентифицировать как связанные с кислородом.

Происхождение яркой и широкой особенности G связано с неглубоким остовным уровнем О 2s, участвующим в формировании С-О орбиталей σ -

типа кислородсодержащих функциональных групп. Из-за разницы в составе и геометрии групп, энергия связи этого основного уровня варьируется от одной группы к другой, что приводит к возникновению широкого пика, суммирующему влияние состояний C-O орбиталей всех кислородсодержащих групп. Это, в частности, находит свое отражение в обнаружении дополнительной спектральной линии G', проявляющейся только в случае второй производной полученных фотоэлектронных спектров. Данная линия соответствует C-O орбиталям σ -типа в карбоксильных группах и практически не обнаружима из-за низкой относительной концентрации этих кислородсодержащих групп в E-ху графене и H-ху графене.

Для дальнейшего проведения точного анализа природы особенностей A-C фотоэлектронный спектр rGO был нормализован таким образом, чтобы его интенсивность фотоэлектронных спектров ВЗ для всех образцов стала равной в области энергий связи < 25 эВ. Нормированный таким образом спектр rGO был наложен на фотоэлектронные спектры E-ху графена и H-ху графена (пунктирная линия на рисунке 7а). Такой подход позволил идентифицировать, что ПЭС в области энергий связи 5–11 эВ была значительно выше в случае E-ху графена и H-ху графена по сравнению со спектром rGO. Поскольку глубина зондирования и поперечные размеры рентгеновского пучка были одинаковыми для всех образцов, такая разница в интенсивностях фотоэлектронных спектров ВЗ указывает на то, что особенности A-C в основном обусловлены электронами, локализованными на занятых атомных орбиталях кислорода 2p (АО), входящих в состав МО гидроксильных и эпоксидных групп базальной плоскости. Это утверждение подтверждается тем фактом, что энергия фотона сечения фотоионизации подболочки 130 эВ 2p в случае кислорода была примерно в 7,5 раз больше, чем у углерода. Таким образом, интенсивность областей фотоэлектронных спектров валентной зоны, связанных с графеновой сеткой, покрытой кислородными группами, была увеличена по сравнению с таковой для чистого графена, измеренной в идентичных условиях.

В случае особенностей D, E и F наблюдалась обратная ситуация: относительная интенсивность этих пиков в спектрах E-ху графена и H-ху графена была либо почти одинаковой (особенность D), либо даже заметно ниже (особенности E и F), чем в спектре rGO. Это свидетельствует о том, что основной вклад в интенсивность этих особенностей вносили фотоэлектроны, выходящие из атомов углерода графеновой решетки. Таким образом, особенности D, E и F связаны с электронными состояниями таких критических точек зонной структуры графена в этом диапазоне энергий, как $K_1^+(\sigma)$, $K_3^+(\sigma)$, и $M_{1g}^+(\sigma)$ соответственно. Данная интерпретация совпадает с опубликованными данными по валентной зоне графена и оксида графена, хотя здесь она была предложена независимо на основе изучения полученных экспериментальных данных. Дальнейшее сравнение фотоэлектронных спектров E-ху графена и H-ху графена, как в их исходном виде, так и в виде вторых производных, также выявило различия в ПЭС этих производных. Несмотря на то, что они включали одни и те же наборы спектральных признаков с почти идентичными энергиями связи, относительные интенсивности и FWHM одних и тех же признаков различались. Наиболее очевидно это было проиллюстрировано в случае спектральных особенностей A и B.

Для оценки природы особенностей A-G в экспериментальных спектрах были дополнительно выполнены расчеты методом теории функционала плотности для графенового слоя, функционализированного либо одной эпоксидной, либо гидроксильной группой. На рисунках 8 и 9 показаны полные ПЭС (TrDOS), рассчитанные для графенового слоя, модифицированного одной эпоксидной или гидроксильной группой (кривая 1), и чистого графенового слоя (кривая 2). Как можно видеть, полученные TDOS практически одинаковые из-за незначительного влияния одной кислородной группы на ПЭС графенового слоя из 240 атомов. Как следствие, распределение энергии и пространственная конфигурация электронной

плотности (ЭП), окружающей атомы модифицирующей кислородной группы, были рассчитаны в терминах формализма проектируемой плотности электронных состояний (pDOS). В рамках этого подхода могут быть получены энергетические функции, описывающие энергетические спектры общей плотности состояний, спроецированной на АО атомов кислорода и углерода как эпоксидной, так и гидроксильной групп, а также визуализировано распределение энергии общей электронной плотности, локализованной на исследуемых атомах. Данные результаты позволяют уже однозначно определить, связана ли спектральная особенность в исследуемом диапазоне энергий связи с молекулярным состоянием в эпоксидной или гидроксильной группе, и, если да, определить тип соответствующей МО: несвязывающая, которая относится к неподеленной паре электронов на атоме кислорода, π или σ связь C-O.

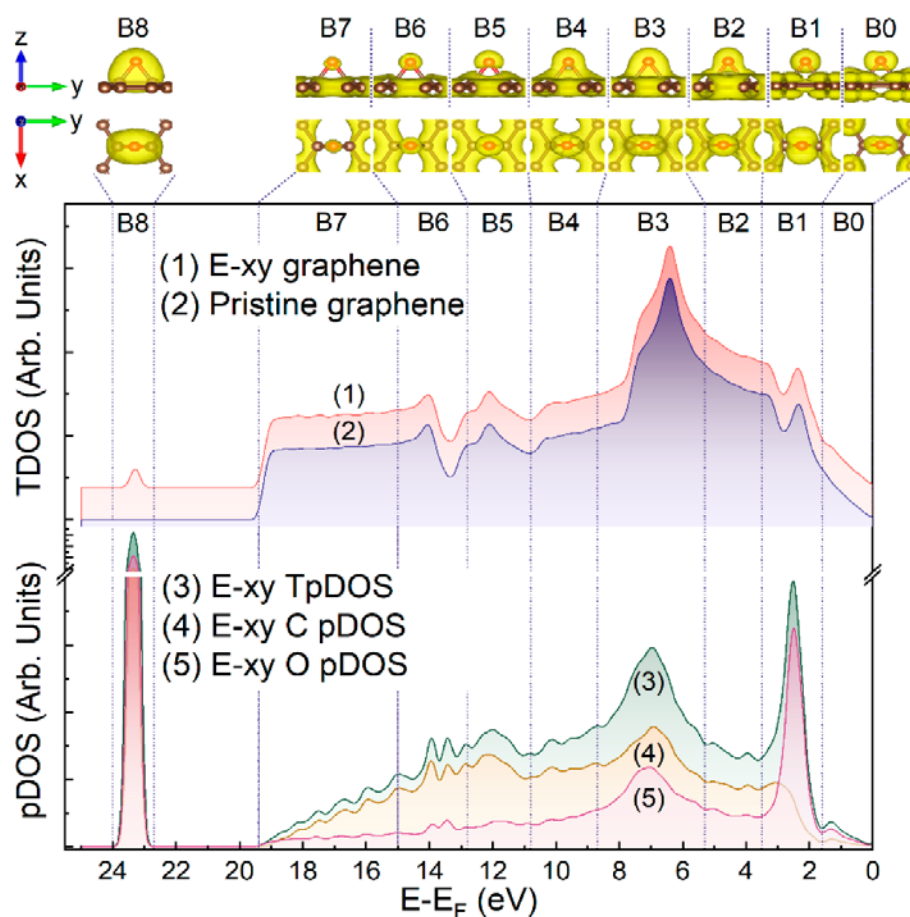


Рисунок 8 – Рассчитанная плотность электронных состояний E-ху графена, чистого графенового слоя, проекции плотности состояний на атомы углерода (C pDOS),

кислорода (O pDOS) и общей проекции плотности состояний (TpDOS), а также изображения распределения электронов для эпоксидной группы в графеновом слое

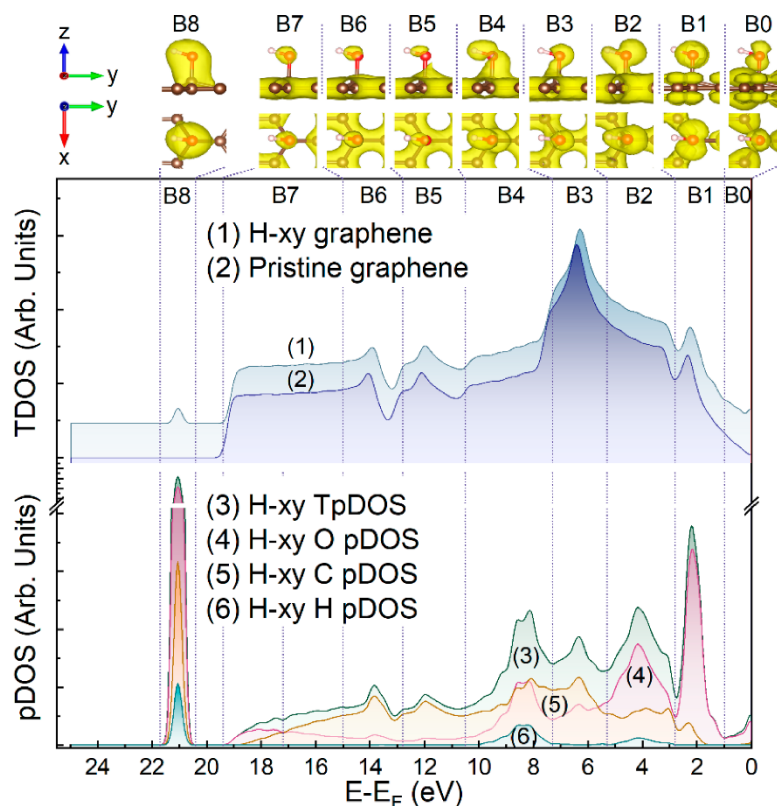


Рисунок 9 – Рассчитанная плотность электронных состояний графена Н-ху графена, чистого чистого графенового слоя, проекции плотности состояний на атомы углерода (C pDOS), кислорода (O pDOS) и общей проекции плотности состояний (TpDOS), а также изображения распределения электронов для эпоксидной группы в графеновом слое

Полученные спектры pDOS для атомов C, O и H вместе с их суммой (полные проектируемые плотности состояний, TpDOS) показаны в нижних секциях рисунков 8 и 9. В свою очередь, верхние секции представляют визуализации ЭП, локализованных на АО атомов кислорода, углерода и водорода вблизи эпоксидной или гидроксильной группы. Для точного построения соответствующих ЭП весь энергетический диапазон был разделен на девять областей, обозначенных как (B0, B1, ..., B8). Области B0

и В7 не были связаны с экспериментально указанными спектральными особенностями, но были выделены, поскольку они были представлены определенной конфигурацией ЭП. При этом остальные области соответствовали той или иной экспериментально выделенной спектральной особенности (А, В, С, ... и т.д.), причем устанавливались таким образом, чтобы соответствующая спектральная особенность (А для В1, В для В2, ... G для В8) лежала примерно в центре соответствующей области, а области имели близкую ширину, при этом перекрытие областей, соответствующих разным конфигурациям ЭД, отсутствовало бы.

Как видно, область В0 не содержит какого-либо выраженного максимума, кроме интенсивного подъема, которое полностью связано с OpDOS. Согласно соответствующим изображениям ЭП, распределенного в области В0 как в Е-ху графене, так и в Н-ху графене, соответствующие электронные состояния, по-видимому, возникли из МО, занятых несвязывающими неподеленными парами электронов кислорода 2p, n'O2p (НОМО). Переходя к более высоким энергиям связи, доминирующий максимум в OpDOS может быть обнаружен, как для Е-ху графена, так и для Н-ху графена. На основе анализа пространственного распределения ЭП состояния в этом диапазоне энергий данная особенность отнесена к кислородным 2p АО, ориентированным параллельно базальной плоскости графенового слоя.

Несмотря на сходство зонной структуры Е-ху графена и Н-ху графена в областях В0 и В1, следующие области В2-В4 для этих производных графена имели отличную структуру. Природа максимума в области В3 связана с системой ковалентных σ -связей между атомами графенового слоя и кислородом, составляющими гетероцикл С-О-С эпоксидной группы. Это видно из соответствующей картины ЭП, демонстрирующей высокую электронную плотность, окружающую атомы О и С и заполняющую пространство между ними. Это также подтверждается тем фактом, что соответствующая электронная плотность не сосредоточена на одном

определенном энергетическом уровне, как в случае молекулярно-подобной связи, а распределена по достаточно широкой полосе энергетических уровней аналогичной природы, как в случае твердотельной связи. В частности, электронная плотность, которая участвует в образовании σ -связи между всеми тремя атомами группы Е-ху, продолжает сохранять свою пространственную конфигурацию по крайней мере в двух соседних с В3 областях, то есть в областях В2 и В4.

В отличие от случая Е-ху графена, TrDOS Н-ху графена демонстрирует три довольно выраженных максимума, расположенных в каждой из областей В2-В4. Сравнительный анализ отображаемых pDOS показывает, что максимумы в TrDOS областей В2 и В4 совпадают с максимумами в HpDOS, тогда как в случае области В3 вклад HpDOS не вносит. Соответственно, состояния, локализованные в областях В2 и В4 связаны с МО связи $\sigma(\text{O-H})$ в гидроксильных группах, тогда как ЭП в области В3 в основном локализована на связи $\sigma(\text{C-O})$ между гидроксильной группой и графеновым слоем. Это хорошо подтверждается соответствующими пространственными конфигурациями ЭП, для которых была отмечена высокая электронная плотность вокруг атома водорода в случае областей В2 и В4 при ее отсутствии в случае диапазона энергий В3.

Переходя к областям В5-В7 отмечено видимое уменьшение OpDOS с незначительным влиянием ЭП, локализованного на атомах О. Это подтверждает, что ПЭС в этой энергетической области в основном представлена электронными состояниями графеновой решетки. Стоит отметить, что ЭП, соответствующая доменам графена, равномерно распределена в слое, покрывая все атомы углерода, составляющие суперячейку. В результате, крайне сложно визуализировать ее максимумы плотности, совпадающие с критическими точками зонной структуры графена. Напротив, максимумы ЭП, лежащие за пределами этого слоя, т. е. ЭП, соответствующие кислородным и углеродным АО, а именно $\text{C}2p_z$ АО для последних, визуализируются довольно легко. По этой причине

относительно слабые максимумы, расположенные для TrDOS обеих групп в областях B5 и B6, практически не проявляются визуально. Более того, изображения ЭП, соответствующие этим областям, демонстрируют значительное ослабление ковалентных связей между всеми атомами группы, что видно из заметного уменьшения количества ЭП, участвующего в образовании этих связей. Наконец, резкий и узкий подъем TrDOS, обусловленный в основном OpDOS, наблюдается в области B8, которая лежит за пределами диапазона электронных состояний валентной зоны графена. Благодаря этому факту и на основе как сравнения pDOS, так и соответствующей визуализации ЭП, соответствующие электронные состояния были отнесены к основным уровням, соответствующим связи $\sigma(\text{C}-\text{O})$, образованной в основном перекрытием O 2s и C 2s АО.

Таким образом, проведенные теоретические расчеты полностью подтвердили правильность интерпретации модификации фотоэлектронных спектров валентной зоны и появления A, B, C и G(G') при функционализации эпоксидами и гидроксилами с точки зрения появления молекулярных состояний, связанных с введенными функциональными группами. В частности, спектральная особенность A была связана с состояниями кислородных АО 2p-типа модифицирующих групп, тогда как спектральные особенности B и C вносили вклад в состояния, приписываемые связи C-O σ , как в графене E-ху, так и в графене H-ху, и дополнительно к связи O-H σ в последнем случае. Кроме того, тот факт, что спектральная особенность G была связана с мелким основным уровнем O 2s, дополнительно подтвердил ее участие в связи C-O σ . Отсутствие каких-либо признаков молекулярных состояний 2p несвязывающих неподеленных пар электронов в диапазоне 0–1 эВ в экспериментальных спектрах ВБ связано с адсорбцией молекул воды. Из-за неподеленных пар электронов гидроксилов и эпоксидов, участвующих в водородных связях, соответствующие состояния уменьшались, как было показано ранее.

4. Электрофизические и оптические свойства С-ху графена

Наряду с исследованием зонной структуры Е-ху графена и Н-ху графена, были проведены детальные исследования оптических и электрофизических свойств С-ху (карбоксилированного) графена, которые позволили раскрыть влияние наноструктурной перфорации и функционализации на электронную структуру материала.

На рисунке 10а представлены спектры оптической плотности в видимом и ближнем УФ диапазоне длин волн для GO, С-ху графена и rGO. В спектре GO (оксида графена) наблюдается два характерных признака: пик при 230 нм, соответствующий π - π^* переходам в sp^2 -доменах, и плечо при ~ 300 нм, связанное с n - π^* переходами в карбонильных и карбоксильных группах. При переходе от GO к С-ху графену или rGO последняя компонента исчезает, что, как считается, связано с элиминированием карбонильных и карбоксильных групп. Однако в случае С-ху графена абсолютная концентрация карбонильных и карбоксильных групп составляет 12,93 ат.%, что в почти в 5 раза выше, чем в исходном GO. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что оптическое поглощение в этом диапазоне длин волн не определяется n - π^* -переходами в карбонильных или карбоксильных группах и, как предполагается, связано с особенностями зонной структуры в GO, обусловленными локализованными π -состояниями в нарушенной графеновой сетке.

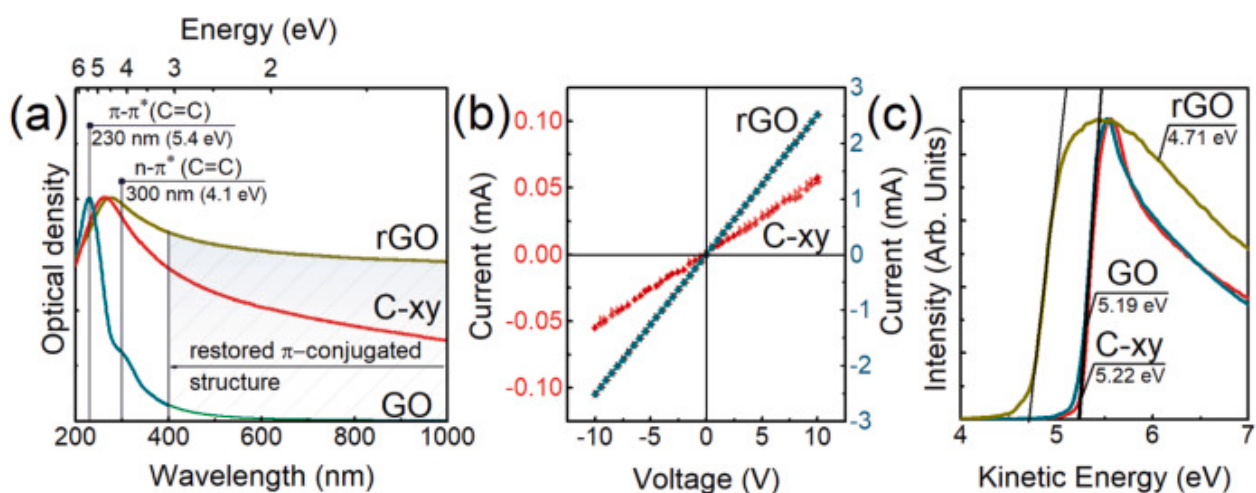


Рисунок 10 – Оптические и электрофизические свойства оксида графена (GO), карбоксилированного (С-ху) и восстановленного (rGO) графена. а) Спектры оптической плотности в видимом и ближнем УФ диапазоне длин волн; б) Вольт-амперная характеристика. Левая шкала - значения тока для С-ху графена, правая - для rGO; в) спектры отсечки энергии вторичных электронов для исходного GO, С-ху графена и rGO

Наряду со снижением интенсивности полосы поглощения при $\lambda = 300$ нм, пик при $\lambda = 230$ нм ($E \sim 5,4$ эВ) смещается в сторону больших длин волн до $\lambda = 274$ нм ($E \sim 4,5$ эВ) в rGO, что соответствует известному значению положения пика поглощения в графене и однослойных углеродных нанотрубках, обусловленного влиянием экситонных и плазмонных эффектов на π - π^* межзонные переходы. Кроме того, интегральное поглощение в видимом диапазоне резко возрастает, демонстрируя слабую зависимость от длин волн из-за отсутствия оптической запрещенной зоны, превышающей 1 эВ.

Такая же эволюция спектра UV-Vis наблюдается при переходе от GO к С-ху графену, хотя положение основной полосы поглощения составляет $\lambda = 263$ нм и наблюдается монотонное уменьшение поглощения в видимом диапазоне. Это означает, что, хотя карбоксилирование привело к восстановлению π -сопряженной графеновой сетки, в структуре С-ху графена вследствие образования нанопор сохраняется определенное количество локализованных доменов с шириной запрещенной зоны 1–2,5 эВ.

Тем не менее, высокая общая степень π -сопряжения все еще способствует довольно низкому сопротивлению С-ху графена, что видно из анализа двухзондовых измерений. На рисунке 10b показаны вольт-амперные характеристики (I-V-кривые) слоев rGO и С-ху графена. Линейное поведение I-V-кривых предполагает омический контакт между пленкой и электродами при отсутствии заметных потенциальных барьеров. С учетом полученных данных, поверхностное сопротивление слоев rGO и С-ху графена было оценено как $3,97 \cdot 10^4$ и $1,93 \cdot 10^5$ Ом/кв. м соответственно. Эти значения

соответствуют обычно измеряемому поверхностному сопротивлению различных rGO и указывают на то, что наномасштабная перфорация графенового слоя, сопровождаемая обширной функционализацией сформированных краев карбоксильными группами, не приводит к резкому повышению сопротивления.

Таким образом, сочетание оптических, электрических и фотоэмиссионных методов позволило установить, что карбоксилирование ОГ приводит к уникальному сочетанию свойств: частично восстановленная π -сеть обеспечивает умеренную проводимость, а краевые карбоксильные группы и нанопоры формируют электронную структуру с повышенной работой выхода и локализованными состояниями. Эти результаты открывают перспективы для применения С-ху в гибридных материалах, где требуется баланс между проводимостью и химической активностью.

Заключение

Проведённое исследование раскрывает взаимосвязь между химической модификацией графена кислородсодержащими группами и его электронными свойствами, устанавливая ключевые принципы для целенаправленного дизайна функциональных материалов.

В частности, удалось расширить возможности исследования производных графена, функционализированного эпоксидными, гидроксильными и карбоксильными группами с помощью фотоэлектронных спектроскопических методов. Были уточнены характерные спектральные особенности данных кислородсодержащих групп в РФЭС спектрах и спектрах рентгеновского поглощения на основе сравнительного анализа полученных данных с результатами ИК и ЯМР спектроскопии. Это, в свою очередь, открывает возможность определения относительных и абсолютных концентраций исключительно эпоксидной или гидроксильной группы, а не только их суммы. Данный результат имеет решающее значение для набора стратегий синтеза био- и нанокомпозитов на основе производных графена, в

которых для протекания реакции требуется либо эпоксидное кольцо, либо гидроксильная группа.

Помимо химического анализа, были определены особенности изменения ПЭС в валентной зоне графена при введении эпоксидных и гидроксильных групп. Появление локализованных состояний, связанных с МО модифицирующих функциональностей, было показано и идентифицировано путем применения расчетов DFT посредством использования проекции полной плотности состояний. Примененный подход позволил разложить влияние локализованных состояний, соответствующих несвязывающим неподеленным парам электронов связей $nO2p$, σ и π . Представленные результаты подчеркивают, что функционализация графена эпоксидной или гидроксильной группой является передовым инструментом для проектирования его глубоких электронных состояний, дополняя общие исследования по функционализации базальной плоскости для изменения его запрещенной зоны.

С другой стороны, в случае С-ху графена было установлено, что карбоксильные группы создают устойчивые локализованные состояния, что отражается в росте интенсивности $\pi^*(C=O)$ резонансов в спектрах РСП и увеличении работы выхода до 5.22 эВ. При этом умеренная проводимость ($1.93 \cdot 10^5$ Ом/□) сохраняется благодаря частичному восстановлению π -сети, что делает материал пригодным для применения в гибридных устройствах.

Таким образом, полученные результаты позволили существенно расширить и уточнить понимание взаимосвязи между стереохимической структурой производных графена и их физическими свойствами, открывая новые возможности как в дальнейших фундаментальных исследованиях, так и практических применениях, в частности в функциональной микроэлектронике.

Список литературы

1. Liu Z., et al. Valence band photoemission study of the Si(111)-7×7 surface oxidation // *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. No. 24. Pp. 13767–13774.
2. Zeng Q., et al. Graphene oxide quantum dots covalently functionalized PVDF membrane with significantly-enhanced bactericidal and antibiofouling performances // *Small*. 2015. Vol. 11. No. 16. Pp. 1868–1884.
3. Xiao Y., et al. Layer-by-layer assembled MoS₂/rGO heterostructures for supercapacitor electrodes // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28. No. 15. Pp. 2992–2999.
4. Shnitov V.V., Rabchinskii M.K., Brzhezinskaya M., et al. Valence Band Structure Engineering in Graphene Derivatives // *Small*. 2021. Vol. 17. P. 2104316.
5. Favaro M., Rizzi G.A., Nappini S., et al. A synchrotron-based spectroscopic study of the electronic structure of N-doped HOPG and PdY/N-doped HOPG // *Surface Science*. 2016. Vol. 646. Pp. 132–139.
6. McFeely F.R., Kowalczyk S.P., Ley L., et al. X-ray photoemission studies of diamond, graphite, and glassy carbon valence bands // *Physical Review B*. 1974. Vol. 9. No. 12. Pp. 5268–5278.
7. Yeh J.J., Lindau I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1985. Vol. 32. No. 1. Pp. 1–155.
8. Srivastava R., Al-Omary F.A.M., El-Emam A.A., et al. A combined experimental and theoretical DFT study on electronic structure and spectral features of methyl 1H-indol-5-carboxylate // *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1137. Pp. 725–734.